

# Hochdruck-Mineralphysik mit Synchrotron-Strahlung – ein Zugang zu den Bedingungen des tiefen Erdinneren

Hans J. Müller, Frank R. Schilling, Christian Lathe, Jörn Lauterjung

*A journey to the interior of the Earth: During the early 80's of the last century geoscientists worldwide discovered synchrotron radiation as a highly valuable tool for In-Situ investigations of geomaterials, i.e. experiments under simulated Earth's mantle conditions. MAX80, a single-stage multi-anvil DIA-system at HASYLAB, Hamburg and operated by GFZ Potsdam, was among the high-pressure pioneer apparatuses at a synchrotron beamline. Intensity and brilliance of synchrotron radiation makes transient X-ray diffraction (XRD) possible. The maximum conditions are about 12 GPa / 2000 K. To make Earth's mantle transition zone conditions accessible, a more powerful double-stage multi-anvil, MAX200x, was installed at HASYLAB's HARWI-I beamline. The first experiments with synchrotron radiation were performed recently. This device bases on the experience gained with MAX80 and a similar apparatus at SPring-8, the Japanese third-generation synchrotron radiation facility. Both apparatuses are placed at disposal to the worldwide scientific user communities by GFZ Potsdam.*

*The interpretation of seismic data from the Earth's deep interior requires measurements of physical properties of Earth materials under experimental simulated mantle conditions. Elastic wave velocity measurements at samples under In-Situ conditions in high-pressure devices can be performed by ultrasonic interferometry. Whereas the classical sweep method is very time-consuming, the newly developed ultrasonic data transfer function technique (DTF) is as fast as XRD, just a few seconds to record the digitized response of the system.*

*Ultrasonic interferometry requires the exact sample length measurement under In-Situ conditions, because the interference pattern do not only depend on wave velocity but also on sample length. X-ray imaging using the brilliant synchrotron radiation, called X-radiography, produces grey-scale images of the sample under In-Situ conditions by converting the X-ray image to an optical image by the fluorescence of a Ce-YAG-crystal at high P, T. Saving the optical image by a CCD-camera after redirection by a mirror also requires only few seconds. To quantify X-radiography, the images are evaluated by image processing. Because X-radiography requires a much larger beam diameter than XRD, fixed primary slits of MAX80 were exchanged by a 4-blade high precision slit system.*

*Some recent results on the non-quenchable high-P/low-P clinoenstatite transition, on the quartz-coesite transition, on the standard-free pressure measurement and on innovative pressure generation techniques are given to demonstrate the recent and future potentials of high-pressure mineral physics using synchrotron radiation at DESY, Hamburg.*

## Zusammenfassung

Eine Reise ins Erdinnere: In den frühen 1980er Jahren erkannten die Geowissenschaftler weltweit die gewaltige Bedeutung von Synchrotron-Strahlung für *In-Situ*-Messungen an Geomaterialien, d. h. für Experimente unter simulierten Erdmantel-Bedingungen. MAX80, eine vom GFZ Potsdam am HASYLAB Hamburg betriebene, in Japan konstruierte, einstufige Viel-Stempel-DIA-Apparatur, ist eine der weltweit ersten an einem Synchrotron installierten Hochdruck-Apparaturen. Intensität und Brillanz der Synchrotron-Strahlung ermöglicht auch transiente Röntgen-Beugung (XRD). Die Maximal-Drücke und -Temperaturen liegen bei 12 GPa und 2000 K. Um die Bedingungen an der Übergangszone zwischen oberem und unterem Mantel im Labor erreichen zu können, wurde eine leistungsfähige doppelstufige Viel-Stempel Apparatur, MAX200x, an der HARWI-II-Beamline des HASYLAB installiert, aufbauend auf Erfahrungen mit MAX80

und einer ähnlichen Apparatur an der SPring-8, der japanischen Synchrotron-Strahlungs-Quelle der dritten Generation. MAX200x absolvierte kürzlich erfolgreich ihre ersten Experimente mit Synchrotron-Strahlung und steht wie MAX80 der weltweiten wissenschaftlichen Nutzergemeinschaft zur Verfügung.

Die Interpretation seismischer Daten aus dem tiefen Erdinneren erfordert Messungen der physikalischen Eigenschaften von dafür repräsentativen Materialien unter experimentell simulierten Bedingungen des Erdmantels. Messungen der Ausbreitungs-Geschwindigkeiten elastischer Wellen an Proben unter *In-Situ*-Bedingungen innerhalb von Hochdruck-Apparaturen ermöglicht die Ultraschall-Interferometrie. Im Gegensatz zur sehr zeitraubenden klassischen sweep-Methode ist die neu entwickelte Ultraschall-Daten-Transfer-Funktions-Methode (DTF) ebenso schnell wie die Röntgenbeugung. Einige Sekunden genügen, um das digitalisierte Meßergebnis abzuspeichern.

Die Ultraschall-Interferometrie erfordert eine genaue Messung der Probenlänge unter *In-Situ*-Bedingungen, weil das Interferenz-Muster nicht nur von der Wellengeschwindigkeit in der Probe, sondern auch von der Probenlänge abhängt. Ein die brillante Synchrotron-Strahlung nutzendes Röntgen-Bild-Verfahren, genannt X-Radiographie, erzeugt, ähnlich wie bei der medizinischen Röntgendiagnostik, schwarz/weiße Halbtonbilder der Probe unter *In-Situ*-Bedingungen durch Umwandlung eines Röntgenbildes in ein sichtbares optisches Bild mit Hilfe der Fluoreszenz eines Ce-YAG-Kristalls. Dieses Bild wird durch einen Spiegel aus der Richtung des Röntgenstrahls abgelenkt und von einer CCD-Kamera aufgenommen. Auch dieses Verfahren benötigt nur einige Sekunden. Um quantitative Informationen aus dem Röntgenbild zu erlangen, wird es mit Hilfe digitaler Bildbearbeitung ausgewertet. Weil die X-Radiographie einen viel größeren Strahldurchmesser als die Röntgenbeugung erfordert, wurde die ursprünglich feste Primärblende der MAX80 gegen eine 4-Blatt-Präzisions-Blende ausgetauscht.

Eine Auswahl der neuesten Ergebnisse zum nicht quenchenbaren Hoch-P/Niedrig-P-Klinoenstatit-Phasenübergang, zum Quarz-Coesit-Phasenübergang, zur standard-freien Druckmessung und zu innovativen Druck-Erzeugungsmethoden werden vorgestellt, um das gegenwärtige und zukünftige Potential der Hochdruck-Geomaterial-Forschung mit Synchrotronstrahlung am DESY, Hamburg zu demonstrieren.

## Einleitung

1864 beschrieb Jules Verne in seinem weltberühmten Roman „Die Reise zum Mittelpunkt der Erde“ phantasievoll eine Reise ins Innere unseres Heimatplaneten. Sie beginnt mit einem Einstieg in den Krater des isländischen Vulkans Snaefellsjökull. Nachdem die Reisenden unterirdische Flüsse und Meere befahren hatten, gelangten sie unfreiwillig durch eine Sprengung in den Schlot des gerade ausbrechenden Vulkans auf der Insel Stromboli. So kehrten sie, weit vom Einstiegsort auf Island entfernt, zur Oberfläche zurück. Kürzlich war in den Medien eine mehr technologische Variante einer solchen Reise zu sehen. Wahrscheinlich vom Bathyscaph *Trieste* inspiriert, der 1960 mit einer zweiköpfigen Besatzung im Marianengraben die Rekordtiefe von 10.740 m erreicht hatte, sollte eine massive Kapsel die Insassen vor Druck und Temperatur im Erdinneren schützen. Um das Eindringen zu ermöglichen, sollte das Material um die Kapsel mit Hilfe starker Laser geschmolzen werden. Beide Varianten sind anregend, technisch und wissenschaftlich so jedoch nicht möglich. Dennoch enthalten beide einen Kern von Wahrheit. Wie wir heute ziemlich sicher wissen, ist Wasser im Erdmantel in weit größerer Menge als in den Weltmeeren vorhanden. Aus der seismischen Tomographie und der Geochemie wissen wir von Transportvorgängen riesigen Ausmaßes mittels Subduktion zu großen Tiefen bis an die Kern-Mantel-Grenze, also bis zu 3000 km Tiefe, und entsprechendem Rücktransport zur Oberfläche, z. B. in Plumes. Der Mantel ist in seinem Aufbau und in seiner Mineralogie also keineswegs einfach und homogen, wie lange

angenommen worden war. Es gibt erhebliche stoffliche, strukturelle und energetische Wechselwirkungen mit der Kruste und an der Kern-Mantel-Grenze. Die Plattentektonik ist das Ergebnis dynamischer Prozesse im Erdinneren. Ohne Verständnis der Dynamik des Mantels, d. h. der treibenden Kräfte hinter der beobachteten Kinematik, bleibt Krusten-Forschung zu Teilen nur empirisch und deskriptiv. Auch in naher Zukunft verfügbaren Tiefendaten planetarer Nachbarn sind eine weitere Chance und Herausforderung für die geowissenschaftliche Materialforschung bei extremen Drücken und Temperaturen. Die Erforschung des „Systems Erde“ ist undenkbar ohne die wissenschaftliche Erkundung des Erd-Mantels in seiner vollen Ausdehnung bis hin zur Kern-Mantel-Grenze.

Welchen Zugang haben wir nun wirklich zum Erdinneren? Der direkte Zugang mittels Tiefbohrungen endet in ca. 15 km Tiefe. Diese Grenze ergibt sich in erster Linie aus der Temperaturzunahme. Die Spülungszirkulation, die nicht nur die Kühlung sondern auch insbesondere den Antrieb der Downhole-Motoren bewirkt, stößt an technologische Grenzen. Wegen zunehmender Torsion des Bohrstranges ist der Antrieb der Bohrwerkzeuge von der Oberfläche her nur für geringere Teufen einsetzbar. Die Natur hilft uns um den Preis einer gewissen Mehrdeutigkeit noch ein Stück weiter. Natürliche Exhumierung vordem subduzierter Gesteine ist bis etwa 30 bis 40 km Tiefe nachgewiesen worden. Neuerdings fand man mikrodiamant-haltige Gesteine aus wahrscheinlich sogar etwa 200 km Tiefe. In den zur Gewinnung von Natur-Diamanten abgebauten Kimberlit-Pipes wurden die Diamanten vermutlich in wenigen Stunden aus 150 bis 300 km Tiefe mittels Eruption an die Oberfläche gebracht. Nach Stand des Wissens gibt es keine kristallinen Proben aus größerer Tiefe. All unser „tieferreichendes“ Wissen gründet sich weitgehend auf indirekte Beobachtungen, v.a. seismische Daten, d. h. Messungen der Ausbreitungsgeschwindigkeit, Beugung und Reflexion von elastischen Wellen, die, ausgelöst von Erdbeben weltweit, den gesamten Erdkörper durchwandern. Das Ergebnis ist aber konkret nur die Verteilung der elastischen Eigenschaften in der Erde. Eine direkte strukturell-stoffliche Aussage ist nicht möglich. Dazu kann man nur durch die Kombination von experimenteller Simulation der Bedingungen in großer Tiefe und interdisziplinäre irdischer und planetarer Beobachtungen kommen. Deshalb ist es von erstrangiger Bedeutung, unter den experimentell simulierten *In-Situ*-Bedingungen (*In-Situ* bedeutet am Ursprungsort, d. h. Untersuchungen bei Bedingungen, die denen der Natur entsprechen) gleichzeitig die elastischen Eigenschaften und die Strukturdaten zu messen, um über den Vergleich mit den seismischen Daten aus großer Tiefe zu einer stofflich-strukturellen Aussage zu kommen.

Anders als bei der klassischen Quench-Methode, d. h. der strukturellen Untersuchung von Hochdruck-Proben nach dem Versuch, außerhalb ihres eigentlichen Stabilitätsbereiches unter Nutzung der Metastabilität, arbeitet die moderne Mineralphysik in Echtzeit und unter *In-Situ*-Bedingungen. Ultraschall-Interferometrie erlaubt die Messung der elastischen Eigenschaften von kleinen Proben

innerhalb von Druckkammern mit hoher Genauigkeit. Synchrotronstrahlung – eine extrem intensive Röntgenstrahlung, die bei der Radial-Beschleunigung von Elektronen und Positronen in Speicherringen entsteht – gestattet in Echtzeit die simultane strukturelle Untersuchung der gleichen Proben. Durch die Kombination dieser drei verschiedenen Methoden – Seismologie, Ultraschall-Interferometrie, Röntgen-Phasenanalyse – ist ein leistungsfähiger virtueller Zugang zum Erdinneren gegeben. Sowohl transiente Messungen, also die messtechnische Protokollierung eines Phasenüberganges in Echtzeit, als auch insbesondere die Untersuchung nicht quenchbarer Phasen sind nur mit *In-Situ*-Verfahren möglich. Auch wenn es heute noch nicht absehbar ist, wie stark die experimentellen Möglichkeiten unser Bild vom Erdinneren und dem der planetaren Körper verändern werden, wissen wir doch, dass *In-Situ*-Experimente bei hohen Drücken und Temperaturen neue Einsichten in die Prozesse im Inneren der Erde und der Planeten liefern und wesentliche Erkenntnisse zur Lösung heute noch kontrovers diskutierter Vorgänge im Erdinneren beitragen werden.

### Druckerzeugung und Druckvervielfachung

Eine Probe wird so lange komprimiert, bis Verdichtungsdruck und Gegendruck der Probe wieder im Gleichgewicht sind. Geschieht das in allen Punkten und Richtungen des Raumes gleichmäßig, ist ein hydrostatischer Druck gegeben. Plausiblerweise muss das verdichtende Werkzeug härter als die Probe sein. Da sich das Werkzeug zur Verdichtung bewegen muss, kann es nicht allseitig unterstützt sein. Somit werden Druck- und Zugspannungen im Werkzeug erzeugt, die bei Überschreiten der Maximalwerte zum Bruch führen. Um diese Grenze möglichst weit hinauszuschieben, kommt es bei der Konstruktion von Hochdruck-Zellen neben der Benutzung hochfester Materialien insbesondere auf eine konstruktive Begrenzung dieser Spannungen an.

Abb. 1 zeigt die wahrscheinliche Druck und Temperaturverteilung im Erdinneren und die jeweiligen Grenzwerte der verschiedenen heute üblichen Druck-Kammern. Von den für die experimentelle Simulation von Mantelbedingungen in Frage kommenden fünf Systemen scheiden Belt- und Piston-Zylinder wegen ihres konstruktiv schwierigen bis unmöglichen Zuganges für den Synchrotron-Strahl weitgehend aus. Es verbleiben somit drei Möglichkeiten: Toroid-Zelle

(Paris-Edinburgh-Zelle), Vielstempel-Apparatur (Multi-Anvil) und Diamant-Stempelkammer (DAC). Abb. 2 vergleicht die Grundprinzipien dieser drei Druckerzeugungsmethoden (Mueller et al., 2002a). Trotz aller Verschiedenheit haben Toroid-Zelle und DAC eines gemeinsam – in erster Näherung sind beide ein-axiale Druck-Kammern. Hydrostatischer Druck wird nur durch das Fließverhalten der Dichtungsmaterialien ermöglicht.

Bei der Toroid-Zelle wird der eigentlich ungehinderte seitliche Ausfluss des Einbaus durch die spezielle Matrizen-

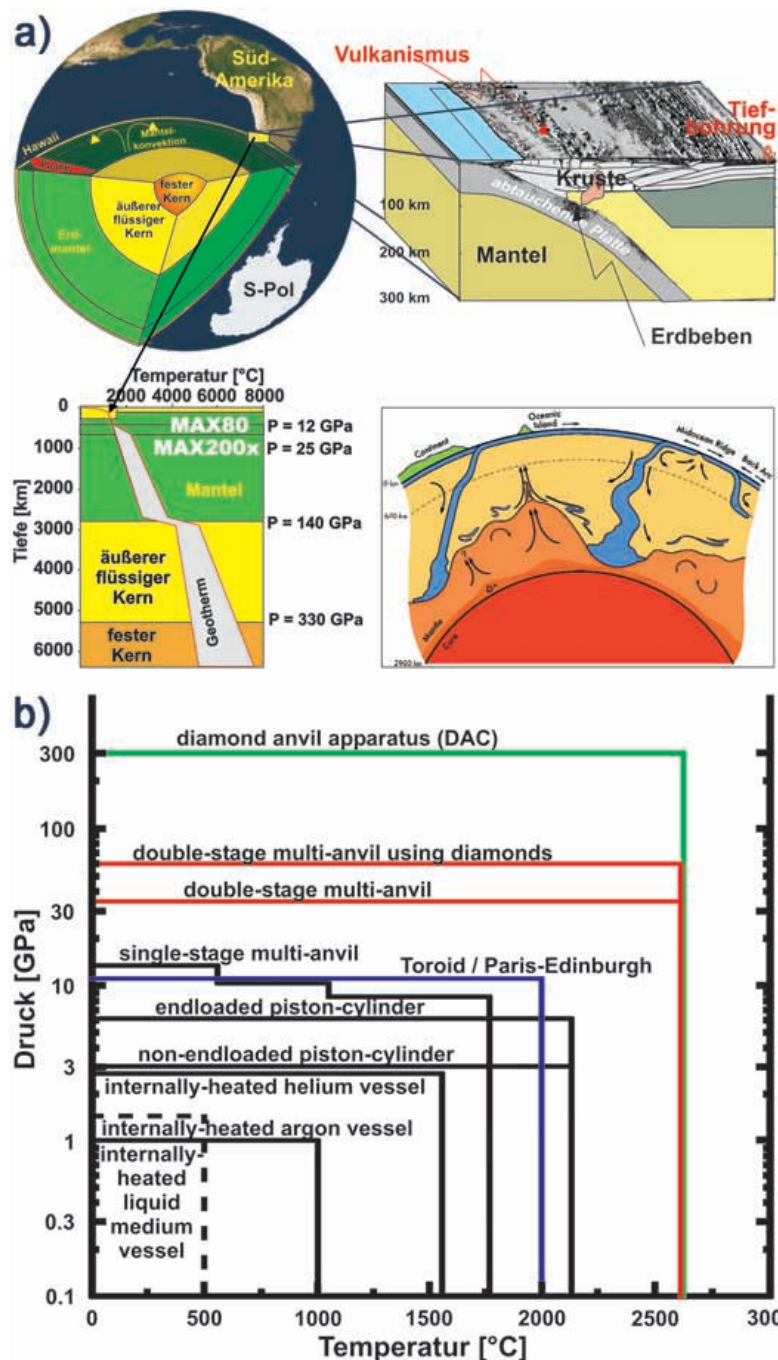
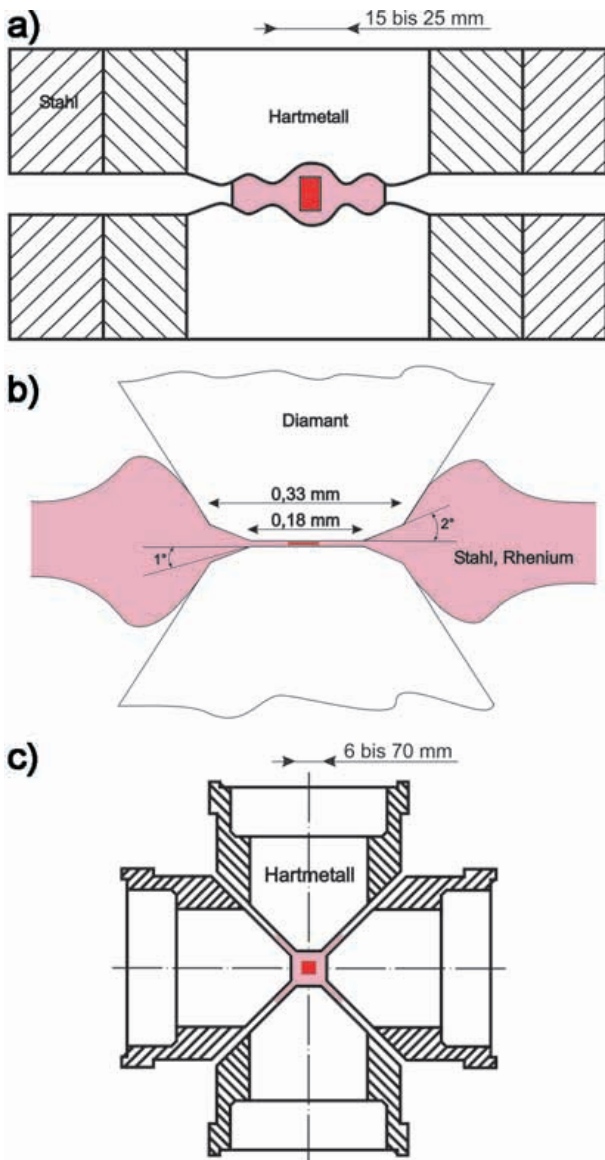


Abb. 1: Das tiefe Erdinnere (a) und die Hochdruck-Systeme zur experimentellen Simulation der *In-Situ*-Bedingungen (b) (geändert nach Schilling, 2005; Kellogg et al., 1999; Luth, 1993, Mueller et al., 2002) *The Earth's deep interior (a) and the high-pressure systems for experimental simulation of In-Situ conditions (b) (modified from Schilling, 2005; Kellogg et al., 1999; Luth, 1993, Mueller et al., 2002a)*

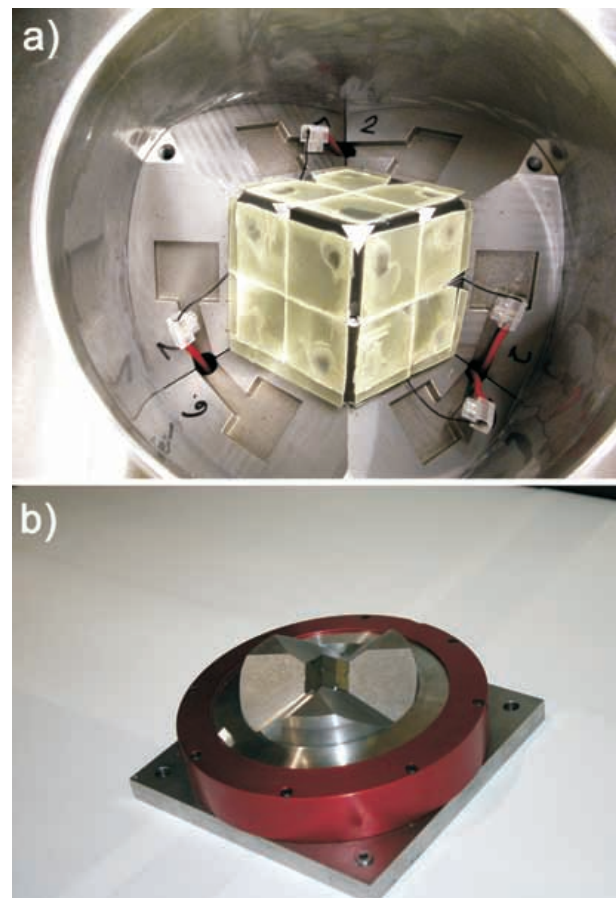


**Abb. 2:** Druckerzeugungs-Technik in **a)** Toroid-Kammer (Paris-Edinburgh-Cell), **b)** Diamant-Stempel-Kammer (DAC) und **c)** Multi-Anvil-Apparatur; rosa – Dichtung, rot – Probe (geändert nach Mao & Hemley, 1998; Sherman & Stadtmüller, 1987, Mueller et al., 2002a, 2002b) Pressure generation techniques in **a)** toroid- (Paris-Edinburgh-cell) apparatus, **b)** diamond anvil cell (DAC), and **c)** multi-anvil apparatus; pink - gasket, red - sample (modified from Mao & Hemley, 1998; Sherman & Stadtmüller, 1987, Mueller et al., 2002a, 2002b)

form und die innere Reibung des mineralischen Druckübertragungsmittels verhindert. Der größte Vorzug ist der lateral völlig ungehinderte Zugang für den Synchrotron-Strahl. Für die hier nicht weiter behandelte Neutronenbeugung ist zusätzlich der freie Winkelbereich von 360° für die Detektoren entscheidend. Dem steht die Hauptbegrenzung gegenüber, dass eine wesentliche Überschreitung des nach langer Entwicklung heute erreichten Maximaldrucks von 12 GPa kaum denkbar erscheint. Im Gegensatz dazu steht der extreme Druck von bis zu 300 GPa in Verbindung mit der weitgehenden Transparenz (nahes UV, sichtbares Licht, größter Teil des IR, Röntgenbereich) der Diamant-Stempel-Zellen, d. h. die Probe

kann neben verschiedenen spektroskopischen Messungen sogar lichtmikroskopisch beobachtet werden, der Hauptvorteil der DAC. Wegen der geringen Größe des Druckraumes genügt zur lateralen Unterstützung ein einfacher Metallring oder neuerdings wegen des lateralen Synchrotron-Strahlungs-Zugangs auch einer aus einem Kompositwerkstoff. Die größten Nachteile ergeben sich gleichfalls aus dem geringen Probenvolumen von  $10^{-11}$  bis  $10^{-14}$  m<sup>3</sup> und dementsprechend hohen Temperatur- und sekundären Spannungsgradienten. Die Probe wird mittels Laser punktuell erhitzt. Die dicht benachbarten Diamanten müssen kühl gehalten werden. Dementsprechend sind polykristalline Proben und Prozessuntersuchungen an Mehrkomponenten-Systemen weitgehend ausgeschlossen. Eine einfache geometrische Vergrößerung ist nicht möglich ohne das Grundprinzip aufzugeben.

Im Gegensatz dazu basieren Vielstempel-Apparaturen (Yagi, 1988; Yagi et al., 1987a, b) prinzipiell auf der weitgehend allseitigen Unterstützung der Stempel. Sie sind vom Prinzip her also drei-axial. Somit gibt es keine grundsätzliche Begrenzung für Druck, Temperatur und Probenvolumen. Das heute übliche Probenvolumen liegt bei  $10^{-7}$  bis  $10^{-8}$  m<sup>3</sup>. Es ist also tausendfach bis 10-millionenfach größer als bei der DAC. Die Hauptnachteile gegenüber der DAC sind heute noch der weit geringere Maximaldruck und der fehlende spektroskopische und optische Zugang



**Abb. 3:** Kawai-Walker-Module in geöffnetem Zustand, **a)** GFZ, **b)** APS, Argonne (Fotos: M. Koch-Müller, GFZ; H.J. Mueller, GFZ) Kawai-Walker-modules in opened state, **a)** GFZ, **b)** APS, Argonne

zur Probe durch intransparente Stempel und Dichtungen. Einstufige Multi-Anvils erreichen mit Hartmetall-Stempeln etwa 8 GPa, mit solchen aus kubischem Bornitrid 10 bis 12 GPa. Zweistufige Systeme mit Kawai-Walker-Modul (Abb. 3) (jeweils 4 der 8 Zweit-Stufen-Stempel haben einen gemeinsamen Sitz um eine Spitze herum) kommen bis etwa 35 GPa. Wird ein DIA-System (6 Stempel werden gleichmäßig und rechtwinklig zueinander auf das Probenzentrum hin voran geschoben) mit einer dritten Stufe aus gesinterter Diamant ausgerüstet, sind etwa 60 GPa und mehr erreichbar. DIA-Systeme erreichen höhere Maximaldrücke wegen der gleichmäßigeren Stempelbelastung. Bei Benutzung einer Deformations-DIA (D-DIA), bei dem zusätzlich zur gleichmäßigen Kompression der DIA in einer Achse geregelt eine zusätzliche Kraft aufgebracht werden kann, wurden kürzlich schon in einem nur zweistufigen System fast 100 GPa erreicht.

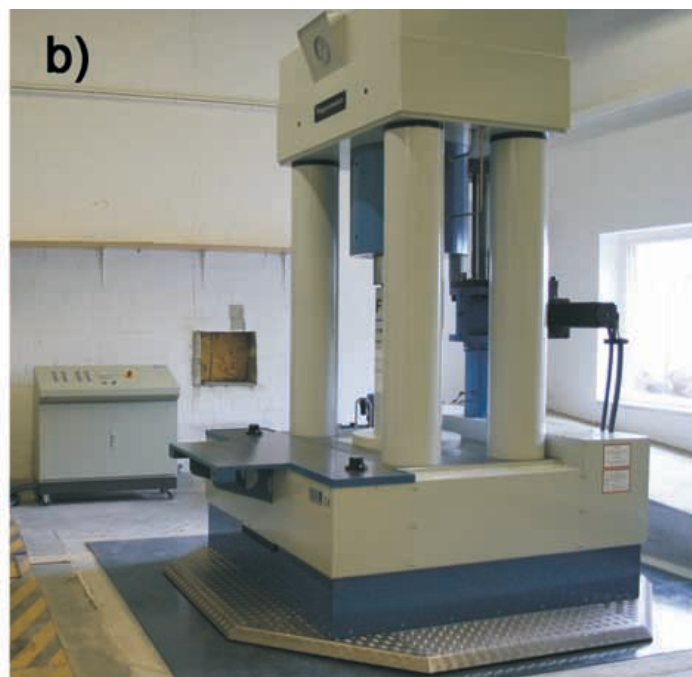
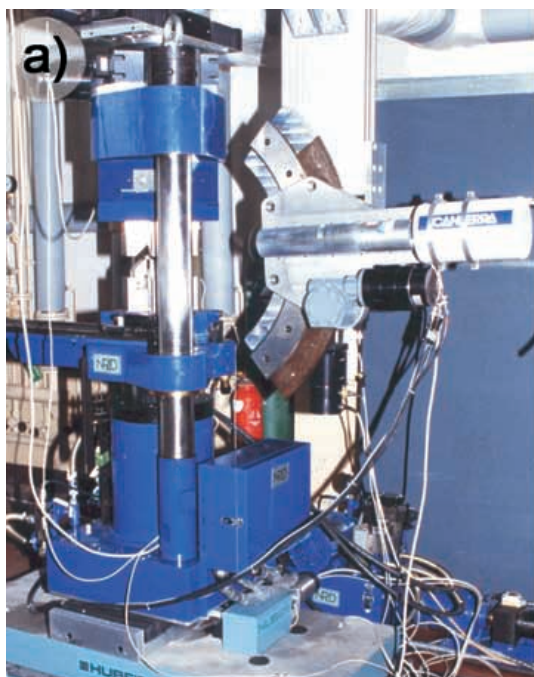
Das Grundprinzip der Mehrstufigkeit beruht auf dem Abbau der Lateralspannung an jeder Stufengrenze und der Erhöhung der praktischen Druckfestigkeit durch laterale Stützung. Weiterhin können die Materialien für die jeweilige Belastung optimiert werden, d. h. außen zäh und geringer druckfest, innen superhart und spröde. Vereinfacht ausgedrückt, je geringer die Druckeffizienz des Systems ist, d. h. je geringer der Innendruck bei gegebener verdichtender Kraft ist, desto besser werden die Stempel unterstützt und desto höher wird der ohne Bruch erreichbare Grenzdruck. Natürlich nimmt dabei der Gesamtkraftbedarf zu. Die Anlage wird also stärker, größer und schwerer.



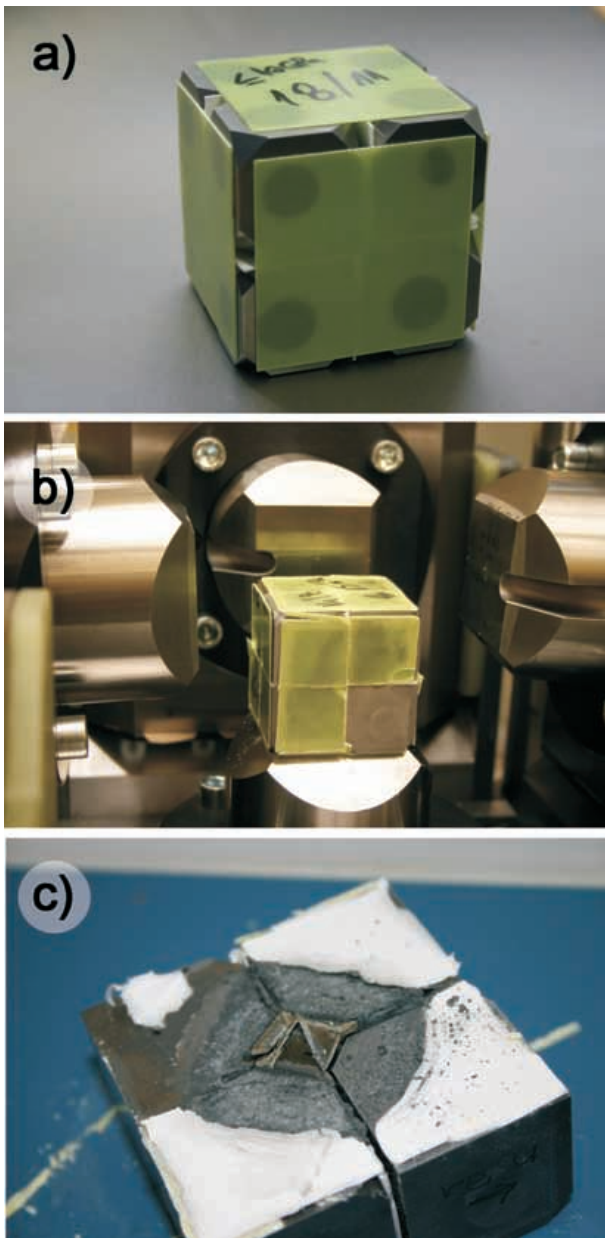
**Abb. 4:** Die Maschinentische von MAX200x werden von Fa. Max Voggenreiter in der Grube der HARWI-II Halle am DESY/HASYLAB montiert (Foto: H.J. Mueller; GFZ)

*The machine tables of MAX200x during assemblage in the pit of the HARWI-II hall at DESY / HASYLAB by Max Voggenreiter Co.*

Das Department 4 „Chemie der Erde“ des GFZ Potsdam betreibt am Speicherring DORIS des DESY-HASYLAB, ebenfalls eine Einrichtung der Helmholtz-Gemeinschaft, zwei DIA-Systeme: MAX80, ein System mit einer Stempel-Kantenlänge von 6 bis 3,5 mm in der ersten Stufe und einer 2.500 kN Presse, betrieben an einem Ablenkmagneten des DORIS-Speicherringes, und die neue MAX200x, ein System mit zur Zeit 70 mm Kantenlänge in der ersten Stufe und einer 17.500 kN Presse, betrieben am Wiggler HARWI-II, der zur Zeit im Weltmaßstab stärksten an einem Synchrotron installierten Presse. Die Aufstellung am Synchrotron potenziert die wissenschaftlichen Möglichkeiten für eine Druckerzeugungsanlage, ist jedoch



**Abb. 5:** MAX80 und MAX200x vor Montage der Strahlenschutz-Umhausung (Fotos: E. Gantz, H.J. Mueller; GFZ)  
MAX80 and MAX200x still without hutch



**Abb. 6:** Zweistufiger DIA-Messaufbau zur MAX200x, **a)** vor und **b)** nach dem Hochdruck-Versuch, **c)** deformierte Oktaeder und Dichtungen (Fotos: H.J. Mueller; GFZ) Double-stage DIA set-up of MAX200x, **a)** prior and **b)** after the high-pressure run, **c)** deformed octahedron and gaskets

technisch weit anspruchsvoller als eine klassische Aufstellung für Quench-Experimente. Neben den Problemen des Strahlenschutzes für Bediener und Umwelt muss die gesamte Anlage nämlich zur Ausrichtung des Synchrotron-Strahles auf verschiedene Teile der Probe mit einer Genauigkeit von  $\leq 10 \mu\text{m}$  reproduzierbar im Raum manipuliert werden können. Das hohe Gewicht – bei MAX200x sind das immerhin ca. 30 t – macht die Aufgabe schwierig. Die Anlage steht auf 3 Maschinentischen. Der untere Rotations-Tisch bewegt die Anlage um  $\pm 15^\circ$  mit einer Genauigkeit von  $0,01^\circ$  bei einer Geschwindigkeit von  $5^\circ/\text{min}$ . Darauf sitzt der Hubtisch für eine Bewegung von  $\pm 125 \text{ mm}$  bei einer Geschwindigkeit von 20 mm/min. Als letztes unmittelbar unter der Presse kommt der Horizontaltisch für eine Lateralbewegung von  $\pm 50 \text{ mm}$  bei einer

Geschwindigkeit von ebenfalls 20 mm/min. Wegen der vom Speicherring vorgegebenen Strahlhöhe musste diese Einrichtung unterflur in einer Grube angeordnet werden (vgl. Abb. 4).

MAX80, eine der ersten Multi-Anvils an einem Synchrotron, wird seit mehr als einem Jahrzehnt neben der Eigennutzung der weltweiten Nutzergemeinde zur Verfügung gestellt. Die brandneue MAX200x wird im Laufe des Jahres 2006 diesem erfolgreichen Beispiel folgen, ebenfalls der wissenschaftlichen Community zur Verfügung stehen und die wissenschaftliche Ausbeute vervielfachen. Abb. 5 zeigt beide Anlagen der Anschaulichkeit halber während der Installation, also noch ohne Strahlenschutz-Umhausung. Abbildung 6 demonstriert die verschiedenen Stadien eines zwei-stufigen Versuchs an der MAX200x.

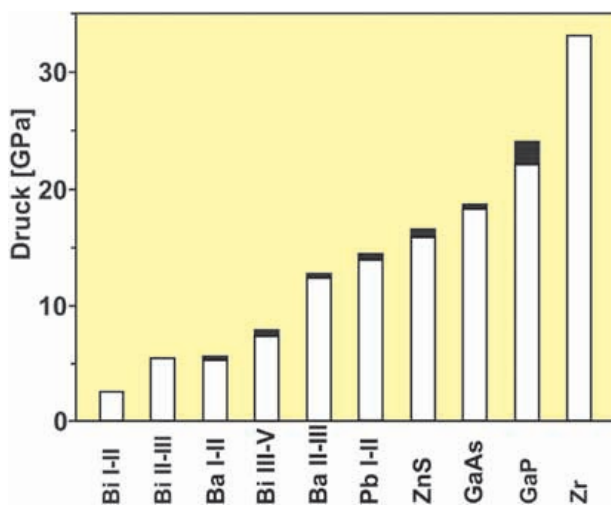
### Röntgenbeugung (XRD)

Der Name MAX für die beiden Multi-Anvils des GFZ Potsdam leitet sich von „Multi Anvil X-ray diffraction“ ab. Wie einleitend bemerkt ist die Röntgenbeugung unter *In-Situ*-Bedingungen das primäre Ziel. Nur so kommt man für strukturelle Untersuchungen von den Einschränkungen der Quench-Methode frei. Da die üblicherweise verwendeten Hartmetall-Stempel (Wolframkarbid in Kobalt gebunden) für Röntgenstrahlen hochabsorbierend sind, wird der durch die Primärblende auf etwa  $0,1 \text{ mal } 0,1 \text{ mm}$  ausgeschnittene weiße (großer Wellenlängen-Bereich, analog zu weißem, sichtbarem Licht) Synchrotron-Strahl durch die von den Gaskets (vgl. Abb. 2) offengehaltenen Spalte zwischen den Stempeln zur Probe geleitet. Der ungebeugte Strahl verlässt die Anlage auf der gegenüberliegenden Seite in gleicher Weise und wird im so genannten Beam Stop absorbiert. Der Fächer des gebeugten Strahls verlässt die Anlage ebenfalls durch einen Spalt zwischen den Stempeln. Zwei in großem Abstand voneinander angebrachte Detektorblenden werden so justiert, dass nur die im Probenzentrum gebeugten Strahlen auf den Germanium-Festkörper-Detektor fallen. Das so gewonnene Beugungs-Spektrum wird über einen PC ausgelesen. Wegen der hohen Intensität der Synchrotron-Strahlung genügen Expositionszeiten von weniger als eine Minute, mit eingeschränkter Genauigkeit schon einige Sekunden, um Veränderungen in der Kristall-Struktur zu detektieren. Transiente Messungen sind also möglich. Neben der hier beschriebenen energiedispersiven Röntgenbeugung können auch winkeldispersive Röntgenbeugungs-Experimente durchgeführt werden. Dazu wird ein Doppel-Kristall-Monochromator mit Si(311)-Einkristallen benutzt. Ein CCD-Detektor von 133 mm Durchmesser fängt die vier Beugungs-Fächer auf, die von den vier Schlitzen zwischen den Stempeln aus den Beugungs-Ringen ausgeschnitten werden. Da als Ergebnis der Monochromatisierung (nur ein ganz schmaler Frequenzbereich wird benutzt) der größte Teil des weißen Spektrums zurückgehalten wird, steigt die Expositionszeit am Ablenk-Magneten in den Stundenbereich. Das Verfahren wird für die Linien-Verfeinerung bei Präzisions-Untersuchungen eingesetzt.

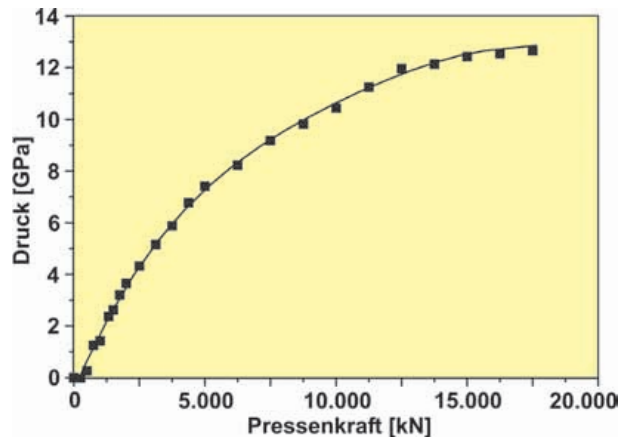
## Druckmessung

Mineralphysikalische Hochdruck-Daten wären ohne Angabe des Druckes, bei dem gemessen wurde, weitgehend wertlos. Wegen der o. g. lateralen Stempel-Unterstützung hilft eine Messung der Kraft und anschließende Berechnung – Kraft pro Fläche – nicht weiter. Der klassische Weg für Multi-Anvil-Systeme ist die Kalibrierung mit Hilfe der Änderung des elektrischen Widerstandes bei verschiedenen Phasenübergängen (Abbildung 7) bis 33 GPa.

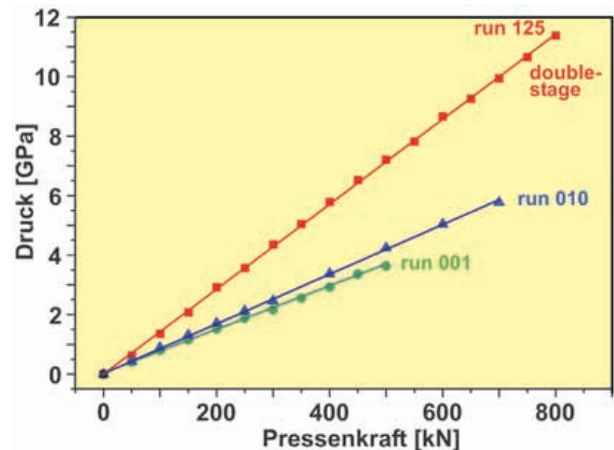
Generell besteht das Problem, dass nur punktuell und nicht parallel während des eigentlichen Versuchs gemessen wird, weil die Drücke bei gegebener Kraft zwischen einzelnen Versuchen erheblich schwanken können, nämlich bis zu 10 %. Am Synchrotron steht die wesentlich leistungsfähigere Methode der Messung der Kompression der Elementarzelle von Eichsubstanzen mittels XRD zur Verfügung. Damit ist eine kontinuierliche Druckmessung während jedes Druckversuches möglich, weil dazu lediglich eine kleine Menge des Druckstandards mit in den Messaufbau eingefügt und der Synchrotron-Strahl darauf fokussiert werden muss. Wegen seiner geringen Röntgendichte, leichten Verformbarkeit und einfachen Verfügbarkeit wird meist NaCl benutzt. Insbesondere bei höheren Temperaturen wird Au, Pt und MgO bevorzugt. Das Verfahren setzt die genaue Kenntnis der Zustandsgleichung des benutzten Druck-Standards voraus (Decker, 1971). Die Abbildungen 8 und 9 zeigen die Ergebnisse von auf diese Art ausgeführten Druckmessungen. Bei MAX200x (Abb. 8) wurde ein Standard-Zwei-Stufen-Einbau 10/5 (10 mm Oktaeder-Einbau-Länge und 5 mm Stempel-Stirnflächen-Länge) mit 8 Hartmetallwürfeln von 32 mm Kantenlänge benutzt. Die Probe war nicht vorverdichtet. Abbildung 9 gestattet einen Vergleich des mit der MAX80 erreichten Drucks bei einem Standard-Einstufen-Versuch mit 6 mm Stempeln mit den Daten eines Zwei-Stufen-Versuchs bei gleicher Kantenlänge der Primärstempel. Dazu wurde entsprechend Utsumi et al. (1986) und Wang & Utsumi (2005) eine zweite Stufe mit kegel-



**Abb. 7:** Druck-Kalibrierung mit Hilfe elektrischer Widerstands-Messung bei Phasenübergängen (geändert nach Barlog, 2005)  
Pressure calibration using electrical resistance measurement at phase transitions (modified from Barlog, 2005)



**Abb. 8:** Druck-Kalibrierung mit Hilfe von XRD und NaCl-Zustandsgleichung nach Decker (1971) – MAX200x mit zwei-stufigem 10/5-Messaufbau in einfachem Bor-Epoxid-Oktaeder (Mueller et al., 2006)  
Pressure calibration using XRD and EoS for NaCl by Decker (1971) – MAX200x with double-stage 10/5-set-up in a simple boron epoxy octahedron (Mueller et al., 2006)



**Abb. 9:** Druck-Verdoppelung durch Sub-Stempel-Konfiguration (Versuch 125) – Druck-Kalibrierung mit Hilfe von XRD und NaCl-Zustandsgleichung nach Decker (1971) – MAX80 (Mueller et al., 2006)  
Pressure-doubling by sub-anvil configuration (run 125) – pressure calibration using XRD and EoS for NaCl by Decker (1971) – MAX80 (Mueller et al., 2006)

förmigen Stempeln in den würfelförmigen Messaufbau eingefügt. Im Gegensatz zur Literaturangabe wurde statt der dort benutzten Stempel aus gesintertem polykristallinen Diamant nur einfache feinkörnige Hartmetall-Stempel benutzt. Die Probe war ebenfalls nicht vorverdichtet. Dennoch erbrachte schon dieser erste, noch nicht optimierte Versuchsaufbau bereits eine Verdoppelung des erreichten Maximaldrucks (Mueller et al., 2006). Das verdeutlicht hinlänglich, welches Potential in der Mehrstufigkeit von Multi-Anvil-Apparaturen steckt.

## Temperatur-Erzeugung und Messung

Die experimentelle Simulation von In-Situ-Bedingungen des tiefen Erdinneren erfordert neben hohen Drücken auch hohe Temperaturen. In Multi-Anvil-Anlagen erreicht man das durch elektrische Widerstandsheizung. Ein rohrför-

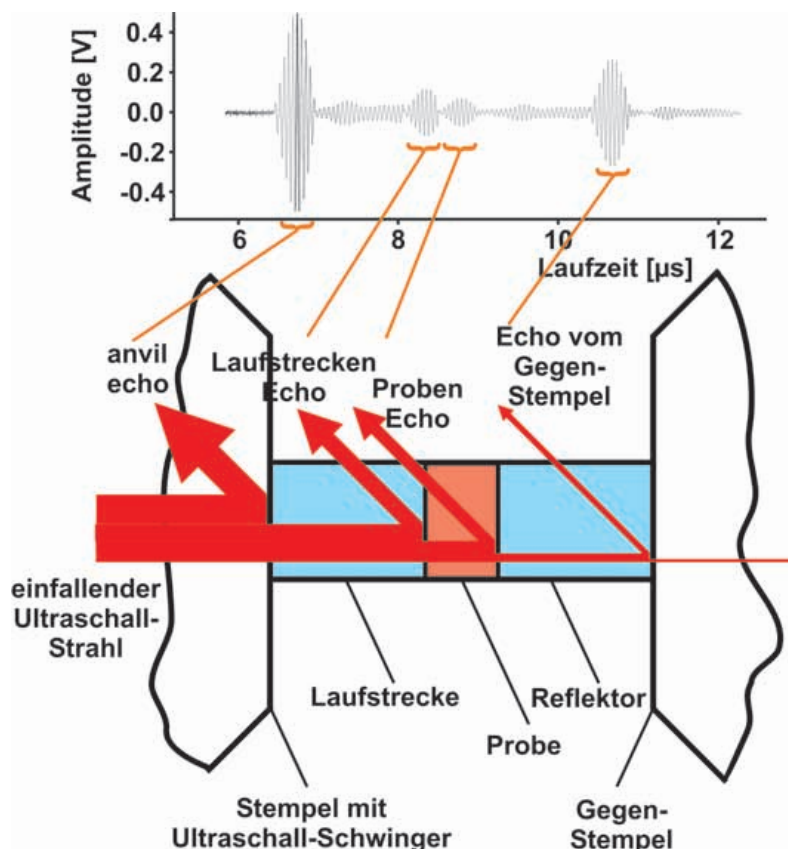
miger Heizer umgibt dazu die Probe. Wegen geringer Röntgen-Absorption, geringen elektrischen Widerstandes, guter Verformbarkeit sowie guter Bearbeitbarkeit ist Graphit das meistverbreitete Material. Da sich bei höheren Drücken und Temperaturen Graphit aber in Diamant umwandelt, werden dann  $\text{LaCrO}_3$ , verschiedene Karbide oder Rhenium-Blech verwendet. Für reine XRD-Messungen genügt die Phasen-Anschnitt-Steuerung der Leistungsquelle. Für Ultraschall-Interferometrie ist diese Technik nicht geeignet, weil das Ausschneiden von Teilen des sinusförmigen Heizstromes breitbandige Störfelder verursacht. In diesem Sinne ist Gleichstrom-Heizung optimal, erfordert aber aufwendige Abschirmung und Isolation des Thermoelements, um Verfälschungen der Thermospannung auszuschließen. Die modernste und leistungsfähigste Methode ist die variable Hochfrequenz-Heizung. Man benutzt dazu eine Frequenz außerhalb des für die Messung kritischen Bereiches, z. B. einige Kiloherz. Diese wird in einem Schwingkreis erzeugt, anschließend geregelt verstärkt und dann mit einem Transformator dem Verbraucher elektrisch angepasst. MAX80 ist mit Phasen-Anschnitt-Steuerung und Gleichstrom-Heizung, MAX200x mit Gleichstrom- und Hochfrequenz-Heizung ausgestattet.

Die Temperatur-Messung ist nicht besonders synchrotron-spezifisch. Sie erfolgt mit Hilfe des Seebeck-Effektes, d. h. mittels Thermoelementen, die durch die Gaskets nach außen geführt werden. Der thermoelektrische Effekt ist aber druckabhängig (z. B. Li et al., 2002), was bisher meist vernachlässigt wird. Eine völlig neue Möglichkeit zur Temperaturmessung (Getting, 2005) ergibt sich auf der Basis des Johnson-Rauschens, d. h. ein Widerstand erzeugt ein Spannungs-Rauschen, dessen Leistung der thermodynamischen Temperatur proportional ist. Damit zeichnet sich eine absolute Temperatur-Messung unter Hochdruckbedingungen ab. Da die Messung letztlich auf der Wärmeschwingung der Atome selbst beruht, werden alle sekundären Beeinflussungen ausgeschlossen. Daraus ergibt sich eine deutlich größere Genauigkeit. Die ersten Geräte befinden sich in Erprobung.

Am Synchrotron ergibt sich für jede Temperatur-Messmethode der Vorteil, dass mit

**Abb. 10:** Schematische Darstellung des Ultraschall-Laufweges bei MAX80 und die resultierenden Oszillogramme – einfallende Ultraschall-Welle und reflektierte Wellen an jeder Trennfläche (Vertikalverschiebung und  $45^\circ$ -Winkel der Reflexionen sind unreal und dienen nur der Demonstration (Mueller et al., 2002b))

Schematic sketch of ultrasonic travel path at MAX80 and the resulting oscillogram – incident ultrasonic wave and reflected waves at each interface (offset and  $45^\circ$  angle of the reflections are only for demonstration) (Mueller et al., 2002b)

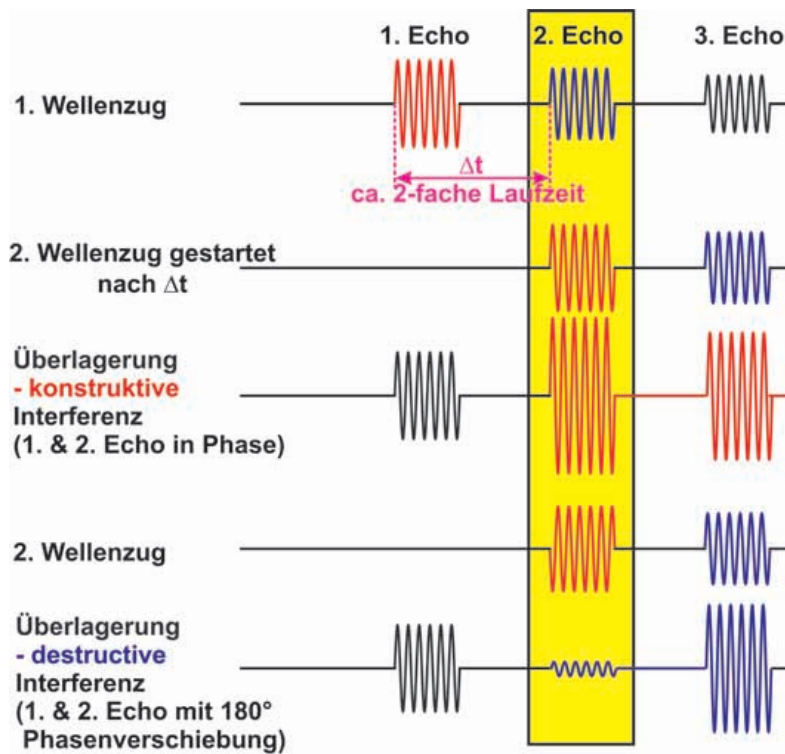


Hilfe der Röntgen-Radiographie (siehe unten) unter *In-Situ*-Bedingungen die genaue Position der Messstelle auch bei erheblicher Probenverformung stets kontrolliert werden kann.

### Messung seismischer Geschwindigkeiten in Hochdruck-Apparaturen mittels Ultraschall-Interferometrie

Die in der Petrophysik für verschiedene Druck-Kammer-Typen sehr erfolgreichen Laufzeit-Methoden zur Bestimmung der seismischen Geschwindigkeiten (Kern, 1982; Mueller, 1995; Mueller & Raab, 1997; Mueller & Massonne, 2001; Ramelow, 2005) sind für die Hochdruck-Mineralphysik meist ungeeignet, weil das Verhältnis von Probenlänge zur Länge der Vorlaufstrecke durch die massive Druckerzeugungs-Technik zu ungünstig ist. Die so erreichbare Genauigkeit wäre ungenügend. Die für Gasdruck-Kammern übliche Unterbringung der Ultraschall-Schwinger im Druckraum scheidet wegen deren geringer Festigkeit und des druckbedingten massiven Absinkens des Konversionsfaktors der Ultraschall-Wandler aus. Sie werden daher in druckfreien Hohlräumen hinter den Stempeln untergebracht. Im Gegensatz zur erstgenannten Methode wertet die Ultraschall-Interferometrie die Überlagerung von reflektierten elastischen Wellen aus. Eine Reflexion tritt an einer Grenzfläche immer dann ein, wenn sich die akustische Impedanz, d.h. das Produkt von Dichte und Wellengeschwindigkeit, signifikant ändert. Unabhängig von der Länge der Vorlaufstrecke funktioniert das Verfahren also so lange mit hoher Genauigkeit, wie am Empfangs-Schwinger noch eine auswertbare Welle eintrifft. Das Optimierungsziel ist also, dass die Reflexionen vor Erreichen der Probe möglichst schwach sein sollten;





**Überlagerung von zwei Wellenzügen mit konstruktiver oder destruktiver Interferenz, in Abhängigkeit von der Phasenlage von 1. und 2. Echo zueinander**

am Probenende sollte die Energie möglichst vollständig reflektiert werden. Konkurrierende Erwägungen der Festigkeit, Wärmeleitung, elektrischen Isolation u. a. setzen dem praktische Grenzen. Abbildung 10 zeigt schematisch alle Reflexionen innerhalb eines Mess-Aufbaus der MAX80.

Grundsätzlich sind Geschwindigkeitsmessungen in jedem Teilstück möglich. Für die Messung der elastischen Geschwindigkeiten in der Probe sind die von beiden Probengrenzflächen reflektierten Wellen wichtig. Diese werden für jede Frequenz innerhalb des ausgewerteten Frequenzbereiches separat überlagert und interferieren miteinander. Da sich die Wellenlänge mit der Frequenz ändert, kommt es periodisch zur Ausbildung von konstruktiver (verstärkender) und destruktiver (schwächender) Interferenz. Das äußert sich in einer periodischen Schwächung und Überhöhung des resultierenden Signals durch destruktive und konstruktive Interferenz (Abb. 11). Der Abstand zwischen diesen Minima und Maxima  $\Delta f$  ist bei bekannter Probenlänge  $l$  ein Maß für die Wellengeschwindigkeit  $v$ .

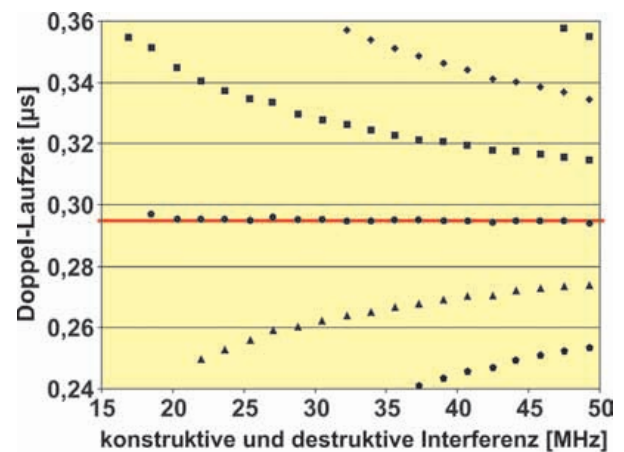
$$\Delta f = \frac{v}{2l} \quad (1)$$

Wegen der großen Periodizität lässt sich dieser Abstand als Mittelwert sehr genau messen (Abb. 12). Deshalb ist die Interferometrie um bis zu drei Größenordnungen genauer als die Bestimmung der seismischen Geschwindigkeiten mit der Laufzeit-Methode (Birch, 1960, 1961; Schreiber et al., 1973; Li et al., 1998).

**Abb. 11:** Konstruktive und destruktive Interferenz von zwei Wellenzügen (Mueller et al., 2002c)  
Constructive and destructive interference of two wavelets (Mueller et al., 2002c)

Da die Wellenlänge der elastischen Wellen zur Vermeidung von Messfehlern deutlich kleiner als die Probengröße, aber größer als die Mineral-Körner polykristalliner Proben sein muss, ergibt sich ein nutzbarer Ultraschall-Wellenbereich zwischen  $10^7$  und  $10^8$  Hz. Erzeugung und Empfang der Ultraschallwellen basieren auf dem Piezo-Effekt, d.h. der Eigenschaft bestimmter polarer Kristalle, sich bei Anlegen einer elektrischen Spannung zu verformen bzw. bei Verformung an der Oberfläche elektrische Spannungen zu erzeugen. Wegen Konversionseffektivität und Temperaturbeständigkeit wird in der Hochdruck-Mineralphysik meist  $\text{LiNbO}_3$  verwendet. Zur Sicherung der benötigten Breitbandigkeit, d. h. Unterdrückung der Resonanzüberhöhung, werden die Schwinger stark bedämpft. In der Digitaltechnik läuft die Messung praktisch so ab, dass ein durchstimmbarer Sinusgenerator einen elektrischen Wellenzug der Frequenz  $x$  zum Schwinger schickt. Das

nach Ende der Laufzeit empfangene Signal wird verstärkt, digitalisiert und auf einer Festplatte abgelegt. Der Generator wird auf die Frequenz  $x+1$  eingestellt und der Vor-



**Abb. 12:** Die Laufzeitkurven sind als Funktion der Frequenz bei 7,7 GPa dargestellt. Die Erfassung aller auftretenden konstruktiven und destruktiven Interferenzen gestattet die Bestimmung der Laufzeit in der Probe als Regressions-Gerade für die horizontale Punkt-Folge zwischen den Kurven entgegengesetzter Krümmung. (Mueller et al., 2005a)

Travel-time curves are plotted as a function of frequency at 7.7 GPa. Picking all available constructive and destructive interferences as a function of frequency allows for the determination of the travel time inside the sample as a regression result for the horizontal point sequence between the curves of opposite curvature. (Mueller et al., 2005a)

gang wiederholt sich bis zur oberen Grenzfrequenz. Das Ergebnis der Messung sind die Antworten der Messstrecke auf jede der eingestellten monochromatischen Wellenzüge zwischen oberer und unterer Grenzfrequenz. Das ist die so genannte Sweep-Methode. Wird, wie z. Zt. an der MAX80 üblich, zwischen 5 und 65 MHz mit einer Stufung von 100 kHz gemessen, ergeben sich 601 Wellen-Dateien. Das Abfahren dieses Bereiches und die Speicherung der Ergebnisse dauert ca. 30 Minuten, für beide Wellentypen ( $v_p$  und  $v_s$ ) also insgesamt ca. eine Stunde. Damit war die Ultraschall-Interferometrie der zeitlich limitierende Faktor der Versuche. Die Anlage wurde dabei thermisch sehr belastet. Die Expositionszeit-Vorteile der hochintensiven Synchrotron-Strahlung gehen verloren. Transiente Messungen sind so nur sehr eingeschränkt möglich.

### Eine neue Methode zur transienten Messung von seismischen Geschwindigkeiten – die Ultraschall-Daten-Transfer-Funktions-Technik (DTF)

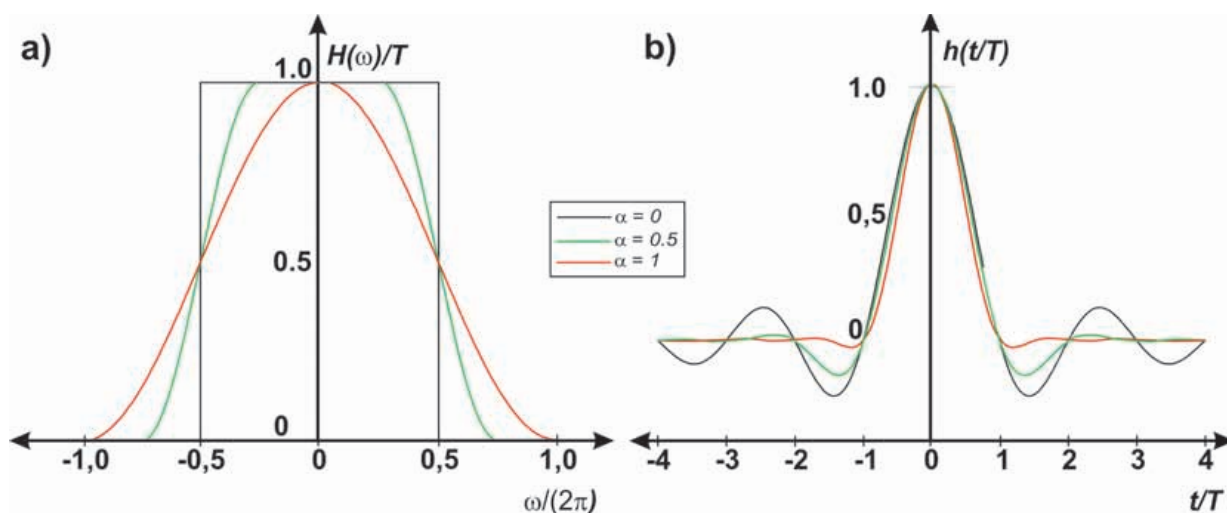
Die Lösung des zeitlichen Problems der Sweep-Methode wäre, wenn all diese Einzelmessungen parallel zur gleichen Zeit ausgeführt werden könnten. Das gibt es seit kurzem tatsächlich. Es ist die DTF-Methode. Eine erste mineralphysikalische Anwendung dieser Technik wurde von Li et al. (2002) publiziert. Unabhängig davon wurde eine ähnliche Methode im Dep. 4 des GFZ Potsdam für die Belange der GFZ-Mineralphysik entwickelt (Mueller et al., 2005b). Dazu wird eine Anregungsfunktion berechnet, die alle Frequenzen im gesamten erforderlichen Bereich gleichmäßig anregt. Das ist allgemein die Fourier-Transformierte des Frequenzbereiches im Zeitbereich. Praktisch wird es komplizierter, weil das Einschwing-Verhalten des Ultraschall-Wandlers, seine Resonanzkurve und die Kennwerte des Arbiträrgenerators, der die errechnete Funktion in ein elektrisches Signal umwandelt, berück-

sichtigt werden müssen. Die Lösung ist eine modifizierte „raised cosine function“, die mit einem Digital-Filter hergestellt wird (Abb. 13). Die Antwort der Messstrecke auf diese Anregung ist die Daten-Transfer-Funktion, die analog zur Anregung die Antwort auf alle monochromatischen Wellenzüge zwischen den beiden Grenzfrequenzen enthält (Abb. 14). Mit deren Abspeicherung, was beim Stand der Technik je nach Auflösung zwischen 2 und etwa 30 Sekunden erfordert, ist die Messung abgeschlossen.

Werden Triple-Mode-Transducer benutzt, also solche, die gleichzeitig Kompressions- und Scherwellen erzeugen und empfangen, besitzt dies in einigen Sekunden aufgezeichnete Signal den Informationsgehalt von einer Stunde Messung mit der Sweep-Methode. Zur Reproduktion der Ergebnisse für jede einzelne Frequenz wird die Daten-Transfer-Funktion mit den Einzel-Frequenzen gefaltet. Das entspricht der Multiplikation der Fourier-Transformierten.

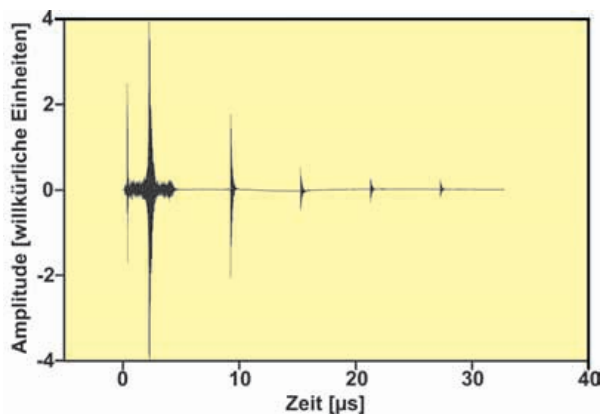
$$f \cdot g \leftrightarrow F \otimes G \quad (2)$$

Der Zeitaufwand wird also vom Experiment zur mathematischen Auswertung verlagert. Die weitere Datenverarbeitung entspricht der der Sweep-Methode. Die DTF-Technik erfordert eine extreme Auflösung der gespeicherten DTF. Diese Funktion (DTF) ist die Überlagerung einer unendlichen Menge von monochromatischen Antworten zwischen den beiden Grenzfrequenzen. Die Auflösung muss also so hoch sein, dass auch die schwächste darin enthaltene Einzel-Frequenz nach der Faltung noch auflösbar ist. Anderenfalls wird die reproduzierte monochromatische Antwort verfälscht (Abb. 15). Da die Fourier-Transformation numerisch mit Hilfe des Algorithmus der schnellen diskreten Fourier-Transformation (FFT) abgewickelt wird, muss wegen Abbruch-Effekten im Randbereich das abgespeicherte Signal auch noch mindestens mit 3-facher Länge des Auswertungs-Bereiches



**Abb. 13:** Vergleich der Transfer-Funktion  $H(\omega)$  des idealen Nyquist-Impulses und des raised-cosinus Impulses mit verschiedenen Abkling-Faktoren einschließlich ihrer Impuls-Antworten (inverse Fourier-Transformierte von  $H$ ) im Zeit-Bereich. Ein raised-cosinus Impuls mit dem Abkling-Faktor  $\alpha = 0$  ist ein idealer Nyquist-Impuls (Mueller et al., 2005b)

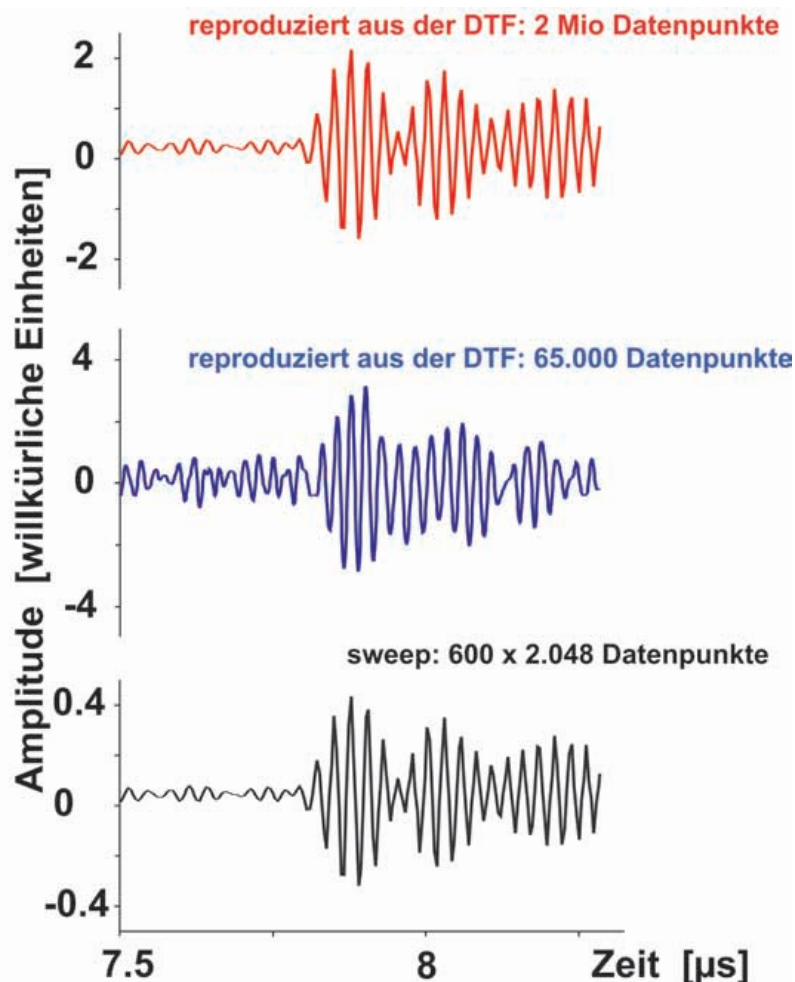
Comparison of transfer function  $H(\omega)$  of the ideal Nyquist pulse and the raised-cosine pulse with different roll-off factors, as well as their impulse responses (inverse Fourier transform of  $H$ ) in spatial domain. A raised-cosine pulse with roll-off factor  $\alpha = 0$  is an ideal Nyquist pulse (Mueller et al., 2005b)



**Abb. 14:** Ultraschall-Daten-Transfer-Funktion einer Klinoenstatit-Probe bei 1 GPa – MAX80 (Mueller et al., 2003)

*Ultrasonic data transfer function of a clinoenstatite sample at 1 GPa – MAX80 (Mueller et al., 2003)*

gespeichert werden. Erst die DTF-Methode macht die Ultraschall-Interferometrie uneingeschränkt synchrotron-adäquat und für transiente Messungen tauglich.



**Abb. 15:** Reproduktion eines monochromatischen Ultraschallsignals aus der Daten-Transfer-Funktion durch Faltung in Abhängigkeit von der Auflösung der DTF – 65.000 Datenpunkte sind für eine unverfälschte Reproduktion nicht ausreichend (Mueller et al., 2006)

*Reproduction of a monochromatic ultrasonic signal from the data transfer function by convolution in dependence on DTF-resolution – 65,000 data points are insufficient for a true reproduction (Mueller et al., 2006)*

## Röntgen-Radiographie

Ultraschall-Interferometrie erfordert eine sehr genaue Längenmessung unter *In-Situ*-Bedingungen, weil der gemessene kritische Frequenz-Abstand  $\Delta f$  von Wellengeschwindigkeit und Probenlänge abhängt. Am Synchrotron ist das möglich durch Erstellen eines Röntgen-Schattenbildes der Probe und ihres Umfeldes. Geschieht das mit weißer Synchrotron-Strahlung, wie an der MAX80, wird dazu als Primärblende eine schrittmotor-gesteuerte 4-Blatt-Präzisions-Blende benutzt. Diese wird für die Röntgen-Radiographie (engl. X-radiography) horizontal bis zur Schlitzweite zwischen den Hartmetallstempeln und vertikal bis etwas über die Probenlänge hinaus aufgeföhren. Da alle Blenden-Blätter reproduzierbar und unabhängig voneinander bewegt werden können ist somit auch eine beliebige Verschiebung des Bestrahlungsfeldes möglich. Wegen der größeren Strahlungsintensität am *Hard Wiggler* wird bei der MAX200x monochromatische Strahlung für die X-Radiographie benutzt werden. Nach Passieren der Hochdruck-Zelle wird das Röntgen-Schatten-Bild durch Fluoreszenz in einem 0,1 mm dicken Ce:YAG-Kristall (vom Institut für Kristallzüchtung IKZ,

Berlin zur Verfügung gestellt) teilweise in ein entsprechendes Lichtbild von etwa 540 nm Wellenlänge (hellgrün) umgewandelt. Eine möglichst geringe Dicke des Kristalls ist bedeutsam, um die Erwärmung durch Röntgenabsorption zu begrenzen. Die Erwärmung erfolgt im Volumen, die Kühlung neben der Wärmeleitung zur Fassung durch die Oberfläche zur umgebenden Luft. Je dünner der Kristall ist, desto größer ist sein Oberflächen/Volumen-Verhältnis. Außerdem wird das optische Bild schärfer, da es ebenfalls im Volumen des Kristalls entsteht. Ein Al-beschichteter Spiegel entkoppelt das optische Bild vom nichtkonvertierten Röntgen-Schatten-Bild, welches analog zur XRD im Beam-Stop absorbiert wird. Eine CCD-Kamera fängt das lichteoptische Bild nach Vergrößerung durch ein lichtstarkes Makroobjektiv ein. Es wird dann außerhalb der Strahlenschutz-Umhäusung auf einem PC gespeichert. Die maximale optische Auflösung von ca. 1  $\mu\text{m}$  wird bestimmt durch die Wellenlänge des grünen Lichts von etwa 0,5  $\mu\text{m}$  und die Apertur des Objektivs von weniger als 0,5. Der minimale Objekt-Abstand von ca. 4 cm ist ein stark limitierender Faktor für die Objektivauswahl. Alle Bauteile aus optischem Glas und insbesondere der CCD-chip der Kamera müssen zur Vermeidung von Strahlen-Schäden außerhalb des direkten Strahls gehalten und gegen Streustrahlung abgeschirmt werden (Mueller et al., 2005a, 2006). Abbildung 16 zeigt ein Schema der X-Radiographie an den Multi-Anvil-Anlagen MAX80 und MAX200x.

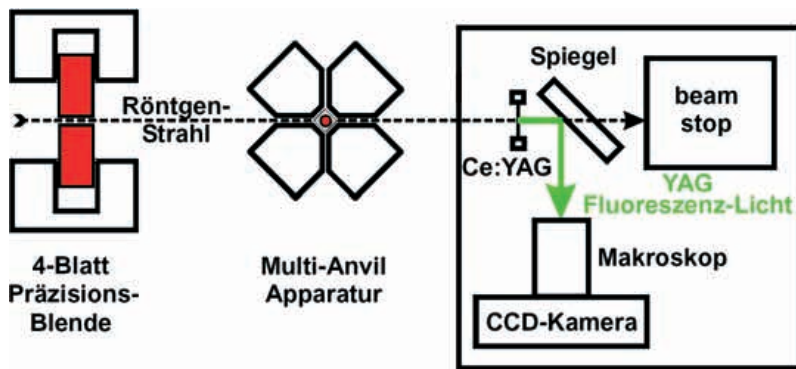


Abb. 16: X-Radiographie für Multi-Anvil-Apparaturen (geändert nach Mueller et al., 2005a)  
X-radiography scheme for multi-anvil cells (modified from Mueller et al., 2005a)

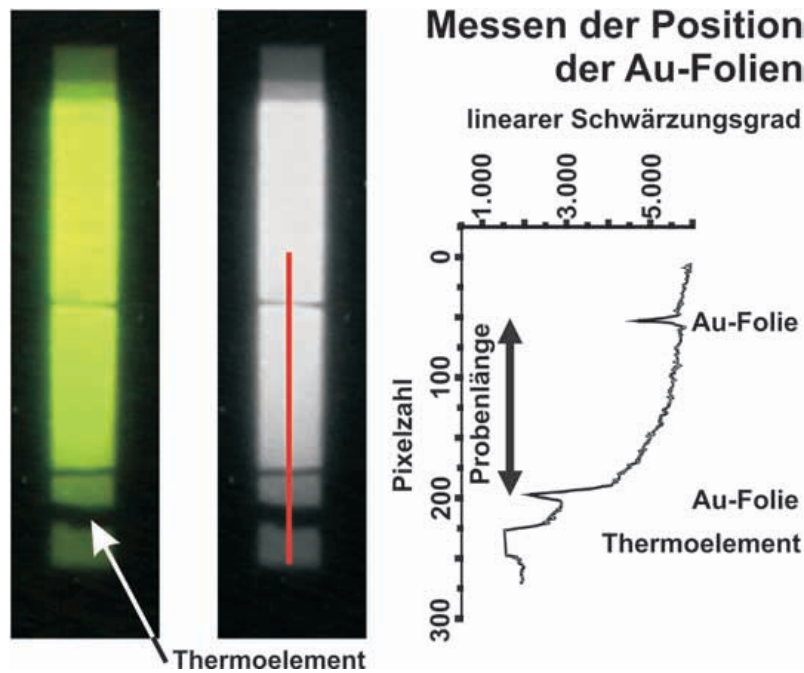


Abb. 17: Proben-Längen-Messung einer Klinoenstatit-Probe unter In-situ-Bedingungen mittels X-Radiographie und Bildanalyse (Mueller et al., 2005c, 2006)  
In-Situ sample length measurement of a clinoenstatite sample by X-radiography and image processing (Mueller et al., 2005c, 2006)

Die abgespeicherten optischen Bilder werden zur Messung der Probenlänge entlang einer vordefinierten Linie einer Schwärzungsanalyse mittels digitaler Bildanalyse unterzogen. Dazu wird das Farbbild zunächst in ein schwarz/weiß Halbton-Bild umgerechnet. Weil sich die Röntgengichte der meisten an die Probe grenzenden Bauteile wenig unterscheidet, werden 5 µm dicke Gold-Folien als Marker und zugleich Ultraschall-Ankopplungs-Medium benutzt. Abbildung 17 zeigt das Abbild einer Klinoenstatit-Probe zwischen der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Laufstrecke (oben) und dem NaCl-Reflektor (unten) und das Ergebnis der Bildanalyse. Der dunkle Bereich innerhalb des NaCl dicht an der Grenzfläche zur Klinoenstatit-Probe ist das Thermoelement.

Unabhängig von der Längenmessung für die Ultraschall-Interferometrie hat die Röntgen-Radiographie entscheidende Vorteile, z. B. bei der Messung der Probenverformung

in Deformations-Experimenten mit röntgenstrahlen-transparenten Stempeln und bei der In-Situ-Viskositätsmessung von Schmelzen mit Hilfe der Kugel-Fall-Methode.

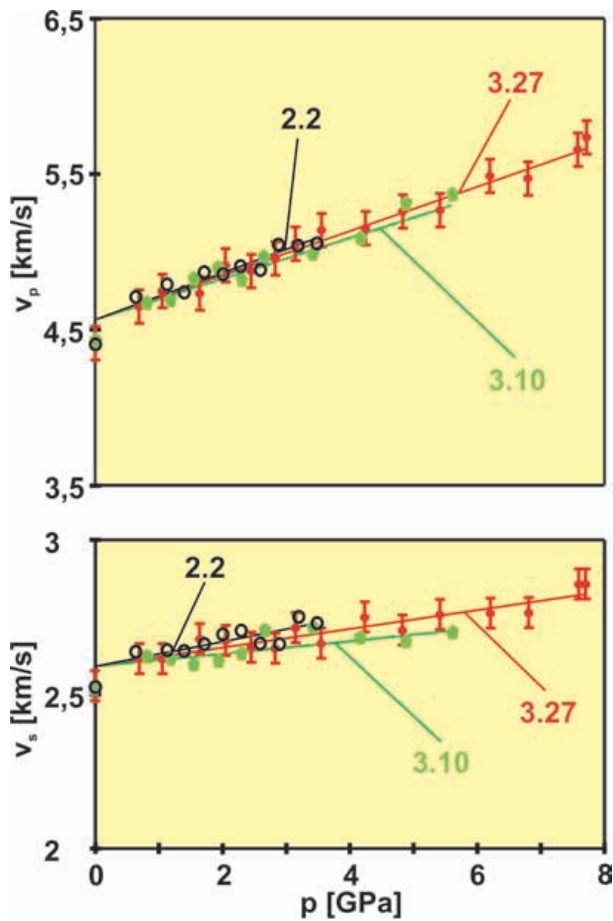
### Standardfreie Druckmessung mit Ultraschall-Interferometrie

Die Zuverlässigkeit der Druck-Standards ist eine Schlüsselfrage jeglicher Hochdruck-Forschung. Schon seit längerer Zeit gibt es Anzeichen dafür und Diskussionen darüber, dass alle Standards bei höheren Drücken eine Unsicherheit von 10 bis 20 % haben könnten. Im Zuge der sich ständig zu höheren Drücken verlagernden geowissenschaftlichen Fragestellungen ist das äußerst unbefriedigend. Die unabhängige und simultane Messung der dynamischen Kompressibilität mittels Ultraschall-Interferometrie und der statischen Kompressibilität mit Hilfe der XRD-basierten druckinduzierten Volumenkompression an einer Probe eröffnet die Möglichkeit der standardfreien Druck-Kalibrierung und demzufolge der absoluten Druckmessung, weil alle dazu benötigten Parameter auf direktem Wege und unabhängig voneinander bestimmt werden, d. h. irgendwelche zusätzlichen Daten, wie z. B. die Volumenabhängigkeit des Grüneisen-Parameters u. a., sind nicht erforderlich. NaCl wurde gleichzeitig als Druckstandard entsprechend der Decker-Zustandsgleichung (Decker, 1971) und als Probe für die Ultraschall-Interferometrie benutzt. Die nur am Synchrotron mögliche Röntgen-Radiographie-Längenmessung hatte dabei entscheidende Bedeutung, weil Verformungsmodelle, wie Cook's Methode (Cook, 1957; Kung et al., 2001a, b), untauglich sind, da die Probenverformung stark und vor allem nicht

hydrostatisch, d. h. ungleichmäßig in den Achsen des Raumes, ist.

$$S = 1 + \frac{1 + \alpha\gamma T}{3h_0} \int_0^P \frac{dP}{\left\{ \frac{1}{t_p^2} - \frac{4}{3} \frac{1}{t_s^2} \right\}} \quad (3)$$

- S: lineare Kompression
- α: linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
- γ: thermodynamischer Grüneisen-Parameter
- T: absolute Temperatur
- P: Druck
- ρ<sub>0</sub>: Dichte bei Normaldruck
- l<sub>0</sub>: Probenlänge bei Normaldruck
- t<sub>p</sub>, t<sub>s</sub>: Ausbreitungsgeschwindigkeiten elastischer Kompressions- und Scherwellen entlang der Probe



**Abb. 18:** Elastische Wellengeschwindigkeiten  $v_p$  und  $v_s$  von polykristallinem NaCl unter Hochdruck. Die Versuche 2.2 und 3.10 benutzen einen 8-mm-Einbau für 6 mm Stempel-Stirnfläche; Versuch 3.27 benutzt einen 5,5-mm-Einbau für 3,5 mm Stempel-Stirnfläche (Mueller et al., 2003, 2005a)

Elastic wave velocities  $v_p$  and  $v_s$  of polycrystalline NaCl at high pressure. Runs 2.2 and 3.10 use 8 mm set-ups for 6 mm anvil truncation; run 3.27 uses a 5.5 mm set-up for 3.5 mm anvil truncation. (Mueller et al., 2003, 2005a)

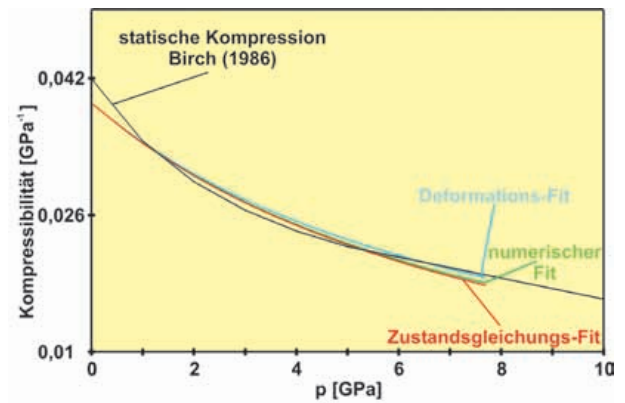
Abbildung 18 zeigt die Werte der Ultraschall-Ausbreitungs-Geschwindigkeiten der verschiedenen Hochdruck-Experimente.

Daraus wird mit

$$K_S = \rho (v_p^2 - 4/3 v_s^2) \quad (4)$$

$$\kappa = 1/K_S \quad (5)$$

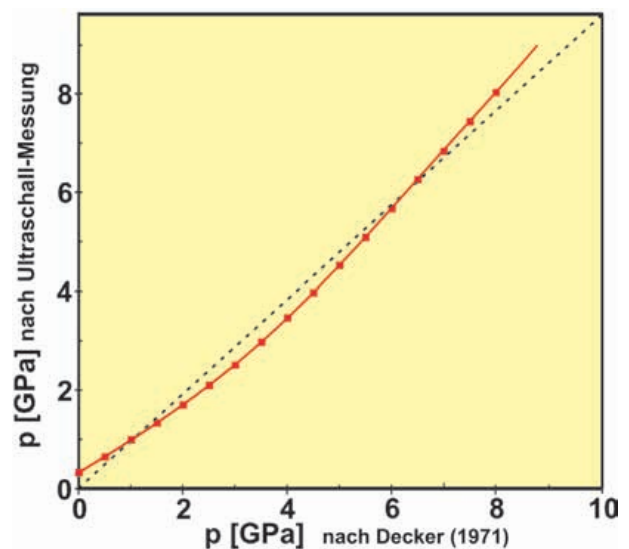
der adiabatische Kompressionsmodulus  $K_S$  und die entsprechende Kompressibilität  $\kappa_S$  berechnet. Abbildung 19 vergleicht die daraus mit verschiedenen Dichte-Fit-Methoden errechnete dynamische Kompressibilität mit der aus statischen Kompressionsexperimenten (Birch, 1986). Dabei zeigt sich bei etwa 1,2 GPa die erste Überschneidung als wahrscheinliches Ergebnis nicht-intrinsischer Kompression (Schließung von Mikro-Rissen) bei den statischen Kompressionsexperimenten. Danach laufen die Kurven mit steigendem Druck weitgehend parallel. Bei 5,3 GPa tritt die zweite und bedeutsamere Über-



**Abb. 19:** Kompressibilität von NaCl, gemessen mittels Ultraschall-Interferometrie und statischer Kompression: Zur Berechnung der Kompressibilität aus den elastischen Wellengeschwindigkeiten wird die Dichte als Funktion des Druckes benötigt. Die In-Situ-Dichte wurde aus der Analyse der Proben deformation (Deformations-Fit) bestimmt, unter Benutzung von veröffentlichten Zustandsgleichungen (EoS Fit) und durch sukzessive Approximation. Die X-Achse bezieht sich auf den Druck-Standard nach Decker (1971). (Mueller et al., 2003, 2005a)

Compressibility of NaCl measured by ultrasonic interferometry and static compression: The calculation of compressibility from elastic wave velocities require the density as a function of pressure. The In-situ density was determined by analyzing the sample deformation (deformation fit), using published EoS (EoS fit) and successive approximation. The X-axis is related to the Decker (1971) pressure scale. (Mueller et al., 2003, 2005a)

schneidung ein, da die Kurven mit steigendem Druck eine zunehmende Abweichung zeigen. Beim Maximaldruck von 7,71 GPa unserer Experimente ist die statische Kompressibilität 6,6 % höher als unser Messwert. Das bestä-



**Abb. 20:** Mittels Ultraschall-Interferometrie gemessener Druck im Vergleich mit der Druckscale nach Decker (1971) bezogen auf die Zustandsgleichung nach Birch (1986). (Mueller et al., 2003, 2005a)

Pressure measured by ultrasonic interferometry vs. Decker (1971) pressure scale related to the EoS by Birch (1986). (Mueller et al., 2003, 2005a)

tigt die weithin diskutierte Vermutung und deutet auf beträchtliche Abweichungen bei höheren Drücken hin. Abbildung 20 vergleicht die Drücke entsprechend Decker (1971) mit unseren aus Ultraschallmessungen abgeleiteten Werten. Diese Daten wurden bis zur fünften Potenz polynominell gefittet:

$$p_{us} = 0,34611 + 0,6807 p_{De} + 0,01921 p_{De}^2 + 0,00246 p_{De}^3 + 8,4777 \cdot 10^{-4} p_{De}^4 + 5,75971 \cdot 10^{-5} p_{De}^5 \quad (6)$$

wobei  $p_{us}$  der aus unseren Ultraschall-Messungen abgeleitete Druck und  $p_{De}$  der Druck entsprechend Decker (1971) ist.

### Quarz-Coesit-Phasenübergang – transiente Messungen

Die Hochdruckphase Coesit des  $\text{SiO}_2$  spielt eine bedeutsame Rolle bei der Interpretation des Subduktionsprozesses von Krustenmaterial. Coesit wurde von Chopin, 1984 und Gillet et al., 1984 in Gesteinen des Dora Meira-Massivs in den West-Alpen sowie von Schreyer, 1995 u. a. auch in anderen vorher subduzierten kontinentalen Gesteinen gefunden. Daher ist der Quarz-Coesit-Phasenübergang von grundsätzlicher Bedeutung für das Verständnis der Prozesse in der subduzierenden Kruste. Hinzu kommt, dass die Natur

des Quarz-Coesit-Phasenübergangs kontrovers diskutiert wird, weil Hochdruck-XRD-Untersuchungen auf eine Zwischenphase während des Transformations-Prozesses hindeuten (Zinn et al., 1997). Lathe et al. (2005) untersuchten mit der MAX80 den Einfluss geringer Mengen von  $\text{H}_2\text{O}$  auf die Reaktionskinetik. Das Ergebnis ist bedeutsam in Hinblick auf die Ableitung der maximalen Versenkungstiefe von Gesteinen aus dem Auftreten von Coesit bzw. aus den Spuren seiner Rückumwandlung zu Quarz.

Als Ausgangsmaterial für die Ultraschall-Hochdruck-Experimente wurde natürlicher, gleichkörniger Quarzit mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von mehr als 99 Gewichts-Prozent (Schilling, 1999) benutzt. Auf einer Präzisions-Rundschleif-Maschine wurden daraus entsprechend den standardisierten Messaufbauten Probenzylinder von 2,4 mm Durchmesser und 1,6 mm Länge bzw. 2 mm Durchmesser und 1,2 mm Länge hergestellt. Zur optimalen Ultraschall-Ankopplung wurden die Stirnflächen poliert. Die Experimente wurden entsprechend mit den Standard-Einbauten für 6 mm und 4 mm Stempel-Stirnflächen-Kantenlänge durchgeführt. Abbildung 21 zeigt die Ergebnisse für die Wellengeschwindigkeiten.

Ein minimaler Druck von 4,5 GPa erwies sich als notwendig, um den Phasenübergang von Quarz nach Coesit zu starten. Die mit Synchrotron-Strahlung aufgenommenen XRD-Daten zeigten bei 800 °C einen vollständigen Umsatz in weniger als 2 Minuten. Das war viel zu schnell für die benutzte Minimum-Sweep-Technik. Deshalb wird der Frequenz-Bereich minimiert und die Frequenz-Stufung maximiert um die für den Sweep benötigte Zeit zu verkürzen, weil die leistungsfähigere DTF-Technik zum Zeitpunkt der Experimente noch nicht zur Verfügung stand. Das bedeutet jedoch, dass die Genauigkeit zugunsten der Geschwindigkeit der Messung eingeschränkt wird, weil die Periodizität und Mittelung des interferometrischen Verfahrens eingeschränkt oder geopfert wird. Die optimale Reaktions-Kinetik wurde bei einer Temperatur von 720 °C bis 750 °C gefunden. Bei niedrigeren Temperaturen startete die Reaktion entweder überhaupt nicht oder stoppte bei etwa 50 % Umsatz zu Coesit. Die Druckmessung, durchgeführt unter Benutzung des NaCl-Reflektor als XRD-Druck-Standard, offenbarte die Ursache dafür. Die temperatur-induzierte Erweichung des Bor-Epoxid-Harz-Würfels führt zu einem Stress-Abbau im gesamten Reaktionsraum. Hinzu kommt die mit dem Phasenübergang verbundene Volumen-Kontraktion der Probe. Beides führt zu einem dramatischen Druckabbau, der die Reaktion stoppt. Die Veränderung der Materialeigenschaften des Bor-Epoxid-Harzes erwies sich als so nachhaltig, dass selbst eine Erhöhung der Pressenkraft auf 850 kN nicht ausreichte, um einen Druck von 4,5 GPa – wie vor dem Phasenübergang – zu erreichen.

Um höhere Drücke nach dem Phasenübergang erreichen zu können, wurde ein Experiment mit 6 mm Bor-Epoxid-Harz-Würfel für eine Stempel-Stirnflächen-Kantenlänge von 4 mm und den kleineren Quarz-Proben durchgeführt. Zusätzlich wurden künstliche Gasket-Leisten aus Komposit-Material benutzt, sonst nur üblich bei zweistufigen

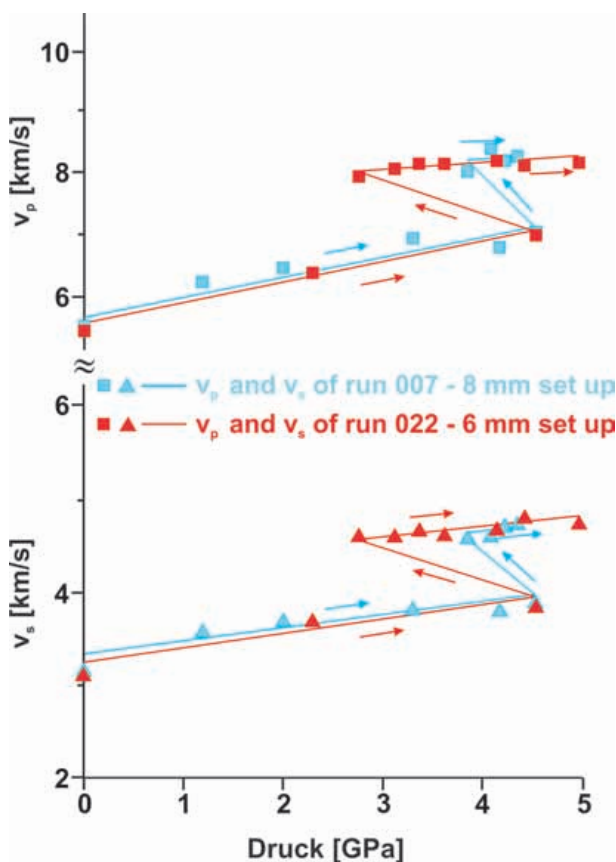


Abb. 21:  $v_p$  und  $v_s$  von Quarz und Coesit – 8 mm und 6 mm Einbauten. (Mueller et al., 2006)

$v_p$  and  $v_s$  for quartz and coesite – 8 mm and 6 mm cubes. (Mueller et al., 2006)

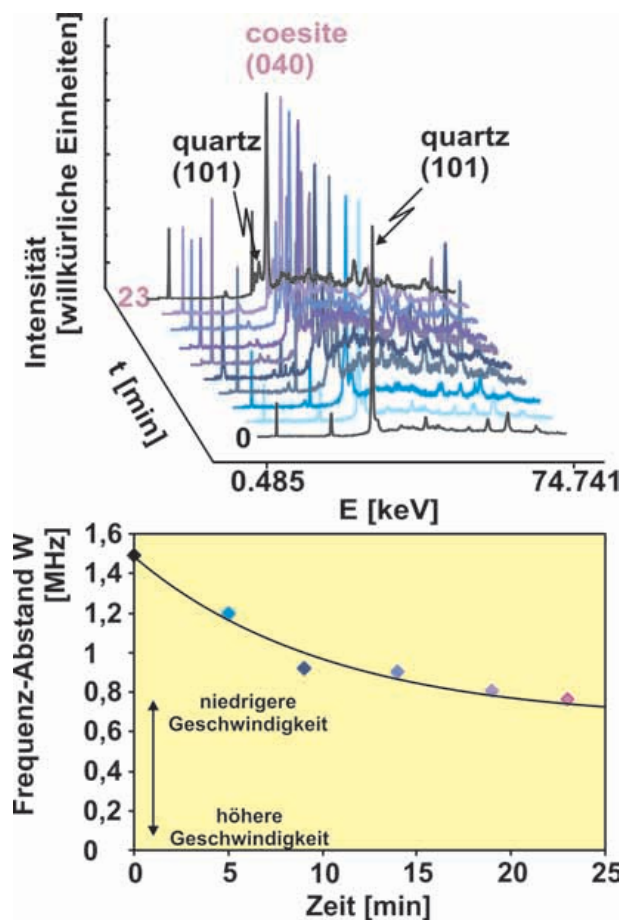


Abb. 22: Transiente Messungen am Quarz-Coesit-Phasenübergang – XRD und  $v_p$  Laufzeit. (Mueller et al., 2006)

Transient measurements at the quartz-to-coesite transition – XRD and  $v_p$  travel time. (Mueller et al., 2006)

Multi-Anvil-Apparaturen, um der Bor-Epoxid-Harz-Würfel-Deformation entgegenzuwirken (Mueller et al., 2003, 2005a).

Abbildung 21 zeigt die  $v_p$ - und  $v_s$ -Daten auch dieser Versuche. Nun konnten zwar mehr Datenpunkte für Coesit gemessen werden, aber sogar mit dem kleineren Einbau und der lateralen Unterstützung konnte kein Maximaldruck von 10 GPa erreicht werden, wie ohne Wärmebehandlung.

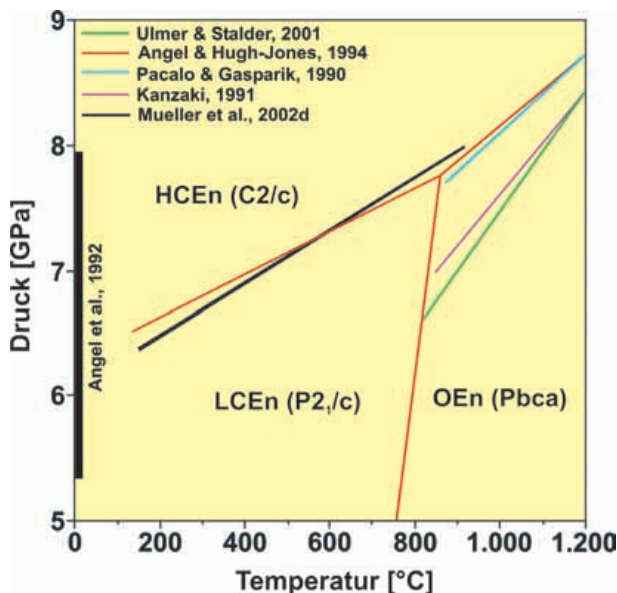
Abbildung 22 gestattet den Vergleich der transienten  $v_p$ -Daten mit den Ergebnissen der gleichzeitig durchgeführten XRD-Messungen. Diese erste transiente Ultraschall-Interferometrie-Technik arbeitete mit einem Frequenz-Sweep von etwas mehr als 2 MHz und einer Frequenz-Stufung von 300 kHz. Die dabei beobachtete Verschiebung eines Maximums der konstruktiven Interferenz entspricht einer Zunahme von  $v_p$  von etwa 6,5 km/s auf ca. 7,5 km/s mit Hinweisen auf einen temporären Zwischenzustand. Entsprechende höherauflösende DTF-Experimente sind in Vorbereitung.

### Nicht-quencharer Phasenübergang in Klintoenstatit – Mehr-Phasen-Hochdruck-Experimente

Durch *In-Situ*-Experimente mit Synchrotron-Strahlung ist es möglich, auch nicht-quencharer Phasen zu untersuchen.

Als erstes System untersuchten wir den Hochdruck-Klintoenstatit ( $\text{MgSiO}_3$ , HCEn)/Niederdruck-Klintoenstatit (LCEn) – Phasenübergang unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen mit *In-Situ*-XRD. Pyroxene gehören zu den häufigsten gesteinsbildenden Mineralen in Kruste und oberem Mantel. Ausgehend von der Analyse natürlicher ultramafischer Hochdruck-Gesteine (e. g., Bozhilov et al., 1999) wurden Pyroxene als die zweitwichtigste Phase im oberen Mantel eingeschätzt, mit Anteilen von bis zu 25 Volumen-Prozent (Ringwood, 1975). Woodland & Angel (1997) vermuteten den orthorhombisch-Hochdruck-Monoklin-Phasenübergang in Ca-armen Pyroxenen als Ursache für die „seismische X-Diskontinuität“ (Revenaugh & Jordan, 1991). Das Wissen um die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Mantels ist eine Vorbedingung für das Verständnis solcher für das System Erde wesentlicher Prozesse, wie Subduktion und Schmelze. Man hatte zunächst einen Zusammenhang zwischen der „X-Diskontinuität“ und der Hydratation der subduzierenden ozeanischen Lithosphäre umgebenden Mantels vermutet. Das steht jedoch dazu im Widerspruch, dass man die Diskontinuität unterhalb der subduzierenden Platte stets deutlicher fand als darüber, wo die Konzentration von Wasser und anderen Volatilen durch aufwärts gerichtete Wanderung viel höher ist. Dieser Widerspruch wird durch die Hochdruck-Ergebnisse aufgelöst, weil der orthorhombisch  $\rightarrow$  hoch-P-monoklin-Phasenübergang in Ca-armen Pyroxenen keinerlei Änderung des Chemismus mehr erfordert (Woodland & Angel, 1997).

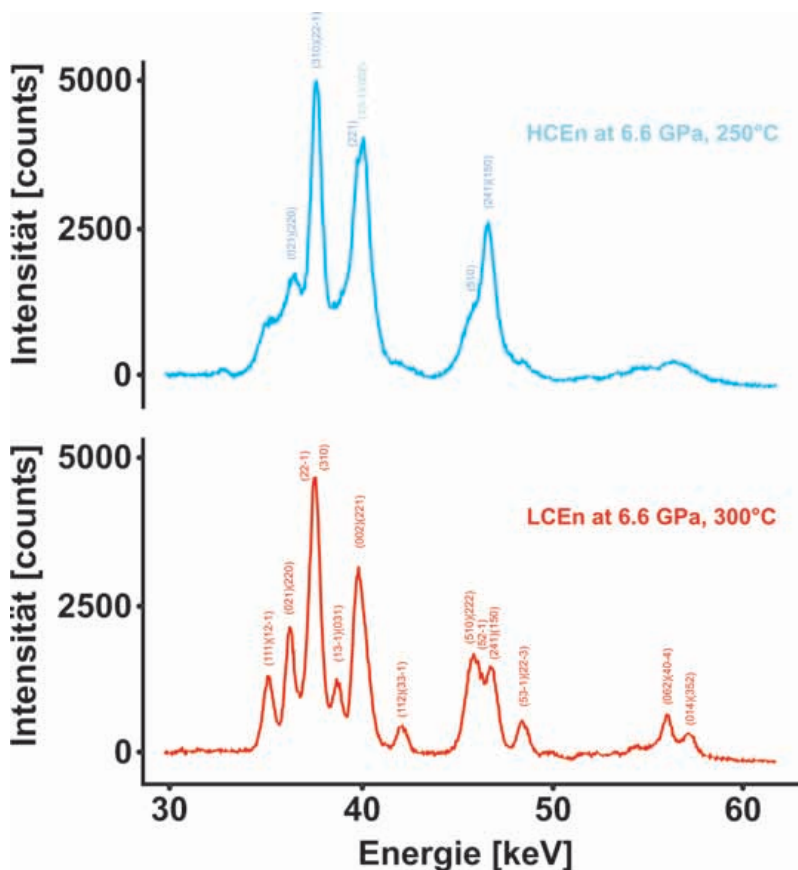
Enstatit, das reine Magnesiumsilikat-Endglied mit Pyroxen-Stöchiometrie,  $\text{MgSiO}_3$ , existiert mindestens in fünf Phasen mit Pyroxen-Struktur. Protoenstatit (PEn, Raumgruppe Pbcn) ist stabil bei Temperaturen oberhalb 1000 °C bei Normaldruck. In Richtung zu niedrigen Temperaturen transformiert PEn zu Orthoenstatit (OEn, Raumgruppe Pbcn). Der Übergang von OEn zu Hochdruck-Klintoenstatit (LCEn, Raumgruppe  $P2_1/c$ ) wurde zuerst von Turner et al. (1960) publiziert bei 0,5 GPa and 500 °C. Pacalo & Gasparik (1990) bewiesen die Stabilität von Hochdruck-Klintoenstatit (HCEn, Raumgruppe  $C2/c$ ) bei für den oberen Mantel charakteristischen Bedingungen 8,0 GPa und 900 °C. Angel et al. (1992) publizierten auf der Grundlage von Einkristall-XRD die Klintoenstatit-Transformation von der  $P2_1/c$ - zur  $C2/c$ -Struktur bei ca. 5,5 bis 8,0 GPa und Normaltemperatur. Sie bestimmten auch die Struktur von HCEn und schlussfolgerten aus ihren Ergebnissen, dass der LCEn-HCEn-Übergang nicht quenchar sei, weil er bei Dekompression bei Normaltemperatur in die  $P2_1/c$ -Struktur zurückfällt. Abbildung 23 zeigt das  $\text{MgSiO}_3$ -Phasendiagramm im Druck-Temperatur-Bereich 5 bis 9 GPa und 20 °C bis 1.200 °C. Unsere Experimente starteten mit reinem LCEn-Pulver. Durch Druckerhöhung auf 6,5 GPa bei Normaltemperatur wurde reiner HCEn gebildet und der Phasenübergang mittels *In-Situ*-XRD nachgewiesen. Die Überführung zu LCEn wurde durch stufenweise Steigerung der Temperatur in Schritten von 50 K durchgeführt und ebenfalls mit Synchrotron-Strahlung detektiert (Abb. 24). Abbildung 25 gibt einen Überblick unserer Experimente und vergleicht unsere Phasengrenze mit den Daten von Angel & Hugh-Jones (1994). Unsere Ergebnisse repräsentieren die Mini-



**Abb. 23:** *p-T-Diagramm für  $MgSiO_3$  – Zusammenfassung der experimentellen Daten von Angel et al. (1992), Angel and Hugh-Jones (1994), Kanzaki (1991), Pacalo and Gasparik (1990), Ulmer and Stalder (2001), und Mueller et al. (2002d). (Mueller et al., 2002d)*

*p-T-diagram for  $MgSiO_3$  showing summary of experimental data by Angel et al. (1992), Angel and Hugh-Jones (1994), Kanzaki (1991), Pacalo and Gasparik (1990), Ulmer and Stalder (2001), and Mueller et al. (2002d). (Mueller et al., 2002d)*

mum-Druck-Bedingungen der HCEn-LCEn-Phasengrenze, beschrieben durch  $P$  (GPa) =  $0,0021$  (GPa/°C)  $T$  (°C) +  $6,048$  (GPa).



**Abb. 24:** *XRD-Daten für HCEn und LCEn bei 6,6 GPa und 250 °C/300 °C. Wegen ihrer sehr geringen Energie-Verschiebung haben die stärkeren Peaks nur eine begrenzte Bedeutung für den Phasenachweis. Mehrere kleinere Peaks gestatten die Phasen-Identifikation. (Mueller et al., 2002d)*

*XRD-data for HCEn and LCEn at 6.6 GPa and 250 °C/ 300 °C. The stronger peaks have a limited significance for phase detection because the energy shift is very small. Using several smaller peaks enable the phase identification. (Mueller et al., 2002d)*

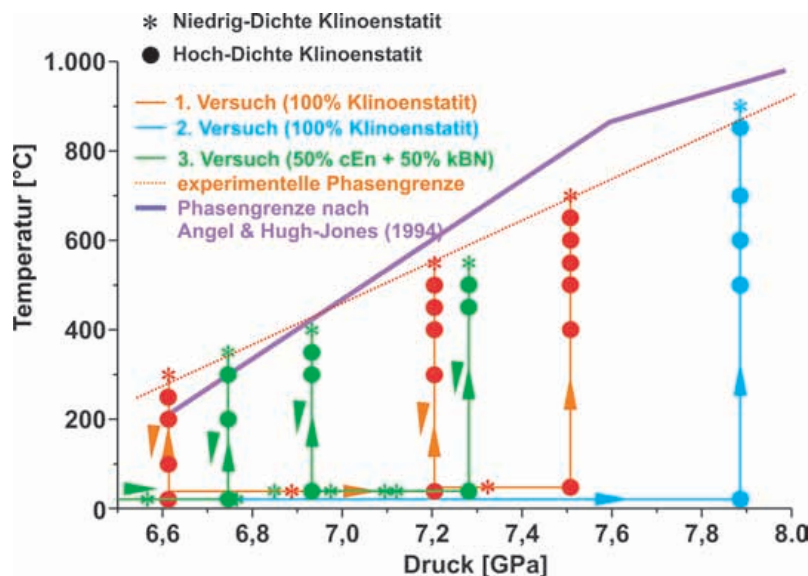
Die Regressionsanalyse (Belsley et al., 1980; Holland & Redfern, 1997) wurde zur Strukturverfeinerung der energiedispersiven XRD benutzt. Diese Methode basiert auf der Minimierung der Differenzen zwischen den gemessenen  $d_{hkl}$  und ihren berechneten Werten und wurde durchgeführt unter Nutzung des Programms UnitCell vom Department of Earth Sciences der Cambridge University.

Abbildung 26 vergleicht unsere Elementarzell-Parameter mit Literaturdaten. Unsere Daten stimmen mit den Ergebnissen von Shinmei et al. (1999) aus einer ähnlichen Multi-Anvil-Anlage bei deutlich kleinerer Standardabweichung unserer Daten sehr gut überein und bei Drücken unterhalb 7 GPa sogar mit denen von Angel & Hugh-Jones (1994) aus einer DAC bei Benutzung von synthetischen CEn-Einkristallen.

Zur Durchführung von Ultraschall-Messungen wurde bei Normaldruck synthetisiertes LCEn-Pulver in der MAX80 heiss-isostatisch gepresst (HIP) (Liebermann et al., 1975) bei 0,4 GPa und 1.400 °C für 2 Stunden um Proben mit weniger als 0,8 % Porosität zu erhalten. Ohne diese Maßnahme würde der hochfrequente Ultraschall gestreut und Geschwindigkeits-Messungen wären unmöglich. Die elastischen Wellengeschwindigkeiten,  $v_p$  und  $v_s$ , der CEn-Probe wurden unter *In-Situ*-Bedingungen sowohl mit der Sweep- als auch mit der DTF-Technik gemessen (Mueller et al., 2005b).

Entsprechend der üblichen Methode zur Durchführung petrologischer Hochdruck-Experimente wurden die ersten Ultraschall-Experimente ebenfalls prograd durchgeführt, d. h. Druck und Temperatur nehmen während des Experiments zu. Kung et al., 2004 beschrieb und begründete die entgegengesetzte Strategie, weil anderenfalls bei weitgehend porenfreien Proben, wie sie bei Ultraschall-Messungen benutzt werden, die Gefahr bestünde, das die gemessenen Phasengrenzen durch unrelaxierten Stress innerhalb der Proben scheinbar verschoben werden würden. Deshalb führten wir auch ein Experiment dieser Art aus. Abbildung 27 illustriert die p-T-Pfade unserer Experimente im Phasendiagramm.





**Abb. 25:** Schema der Experimente zur Bestimmung der HCEn-LCEn Phasengrenze. Die Volllinie entspricht den von Angel und Hugh-Jones (1994) veröffentlichten Daten. Die punktierte Linie repräsentiert unsere Ergebnisse der Maximum-Temperatur-Bedingungen der HCEn-LCEn Phasengrenze. (Mueller et al., 2002d, 2005b)

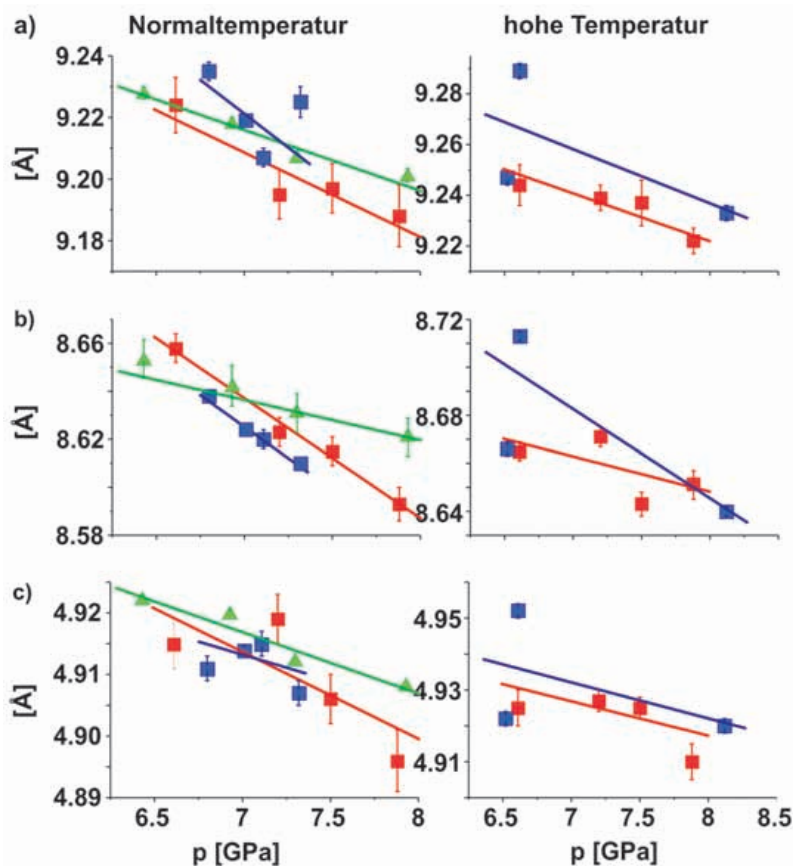
Scheme of experimental runs to determine the HCEn-LCEn phase boundary. The dotted line represents the data published by Angel and Hugh-Jones (1994). The solid line represents our results of the maximum temperature conditions of the HCEn-LCEn phase boundary. (Mueller et al., 2002d, 2005b)

gramm  $\text{MgSiO}_3$  (Angel & Hugh-Jones, 1994; Mueller et al., 2005b).

Abbildung 28 zeigt die Messergebnisse für die Ultraschall-Wellengeschwindigkeiten aus zwei Versuchen. Nach dem prograden Passieren der Phasengrenze bei 6,4 GPa wurde die Temperatur weiterhin bis 700 °C erhöht, um das entgegengesetzte Passieren der Phasengrenze zu HCEn beim anschließenden Druckanstieg auf 7,5 GPa auszuschließen. Run 3/52 erfasst die Druck-Abhängigkeit der Geschwindigkeit in LCEn bei konstanter Temperatur von 700 °C zu 0,8 km/(s GPa) für  $v_p$  und 0,7 km/(s GPa) für  $v_s$ . Die Messungen wurden mit der Sweep-Technik auf beiden Druck-Niveaus ausgeführt. Die DTF-Technik

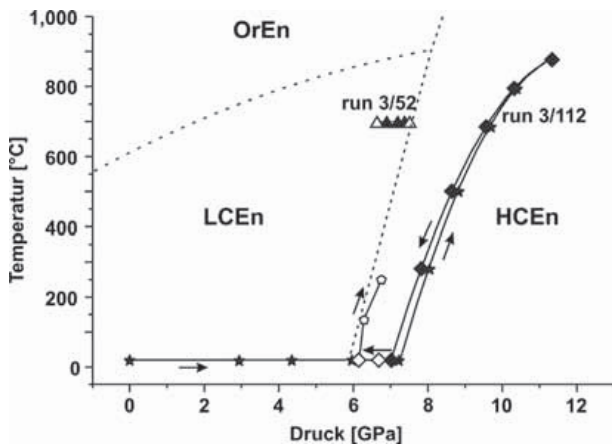
wurde zum Vergleich ebenfalls an diesen Punkten benutzt und zusätzlich dazwischen. Die Daten belegen die gute Übereinstimmung der Messergebnisse beider Methoden (Mueller et al, 2005b).

Versuch 3/112 ist eine multiphasiges retrogrades Experiment im HCEn-Stabilitätsfeld. Nach Erhöhung des Druckes bis 7,2 GPa wird die Temperatur sehr langsam mit 1 K pro Minute gesteigert bis 875 °C. Als Ergebnis der thermischen Ausdehnung steigt der Druck dabei auf 11,3 GPa. Danach wird die Temperatur genau so langsam wieder verringert. Die Ultraschall-Messungen werden wegen der bei vorher höheren Temperatur erfolgten Stress-Relaxation nur während dieses zweiten Versuchs-Seg-

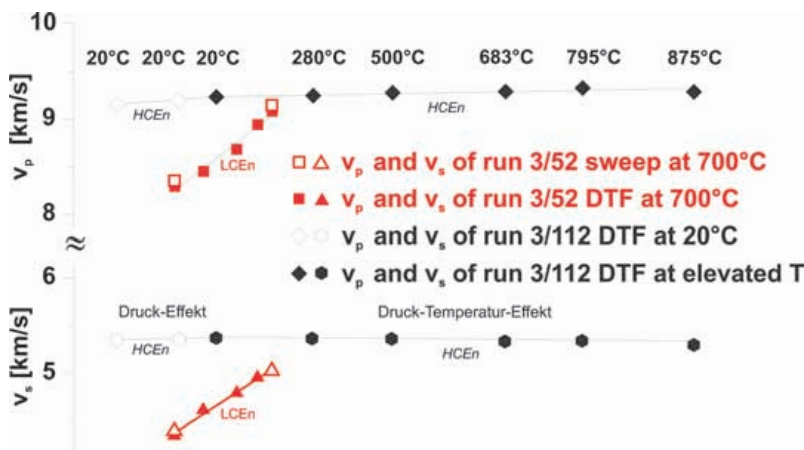


**Abb. 26:** Veränderung der HCEn Elementar-Zell-Parameter mit dem Druck bei Normaltemperatur und bei hohen Temperaturen dicht an der HCEn-LCEn-Phasengrenze. Schema der Experimente zur Bestimmung der HCEn-LCEn-Phasengrenze. Die Ergebnisse dieser Arbeit (■) werden verglichen mit denen von Shinmei et al. (1999) (■) und Angel und Hugh-Jones (1994) (▲) veröffentlichten Daten. Die eingezeichneten Geraden repräsentieren die Ergebnisse der linearen Regression nach der Methode der kleinsten Quadrate für unsere Daten und die der Vergleichsautoren. (Mueller et al. (2005b)

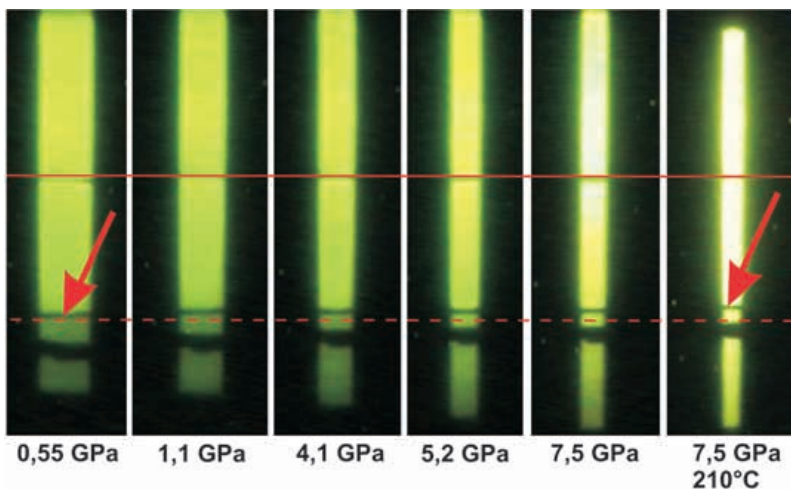
Variation of HCEn unit cell parameters with pressure at RT and at elevated temperatures close to the HCEn-LCEn phase boundary. The results of this study (■) are compared with the data published by Shinmei et al. (1999) (■) and Angel and Hugh-Jones (1994) (▲) The lines represent the least square linear best fit for the data sets of this study and of the comparative authors. (Mueller et al. (2005b)



**Abb. 27:** *p-T-Pfad für Ultraschall-Messungen mit Klinoenstatit (MgSiO<sub>3</sub> – Hochdruck HCEn) – Niederdruck-Klinoenstatit (LCEn). (Mueller et al. (2006))*  
*p-T-paths for ultrasonic measurements with clinoenstatite (MgSiO<sub>3</sub> – high-pressure HCEn) – low-pressure clinoenstatite (LCEn). (Mueller et al. (2006))*



**Abb. 28:** *Kompressions- und Scherwellen-Geschwindigkeiten  $v_p$  und  $v_s$  in Klinoenstatit bei verschiedenen  $p$ - und  $T$ -Bedingungen. (Mueller et al. (2006))*  
*Compressional and shear wave velocities,  $v_p$  and  $v_s$ , in clinoenstatite at various  $p$ - and  $T$ -conditions (HIP samples). (Mueller et al. (2006))*



**Abb. 29:** *Druck-bedingte Verkürzung einer Klinoenstatit-Probe – aufgezeichnet mittels X-Radiographie unter In-Situ-Bedingungen. (Mueller et al., 2005c, 2006)*  
*Pressure-induced length decrease of a clinoenstatite sample – monitored by X-radiography under In-Situ conditions. (Mueller et al., 2005c, 2006)*

ments ausgeführt. Die Ergebnisse für  $v_p$  und  $v_s$  zeigen die kombinierte  $p$ - $T$ -Abhängigkeit entlang des in Abb. 27 gezeigten Versuchspfad. Nach Erreichen der Normaltemperatur wird der Druck auf 6,1 GPa verringert. Während dieses Versuchssegments wurden  $v_p$  und  $v_s$  für eine stress-relaxierte Probe in Abhängigkeit vom Druck bei Normaltemperatur gemessen. Die Werte der Druckabhängigkeit für HCEn bei Normaltemperatur wurden bestimmt mit 0,089 km/(s GPa) für  $v_p$  und mit 0,02 km/(s GPa) für  $v_s$ . Die Ergebnisse stimmen mit den Daten von Kung et al. (2004) überein. Nach diesem Segment wurde ein erneuter Temperatur-Zyklus mit 2 K pro Minute gestartet. Die etwas höhere Temperatur-Steigerungs-Rate ist für alle späteren Versuchszyklen akzeptabel, weil die Probe nach Durchlaufen des ersten Versuchszyklus bereits stress-relaxiert ist. Der langsame Druckabfall verursacht keinen bedeutsamen neuen Stress in der Probe. Run 3/112 wurde bei 320 °C unplanmäßig durch blow out (Austritt des Druckübertragungsmittels) beendet. Weitere derartige Experimente sind in der Vorbereitung. Abbildung 29 zeigt die druckinduzierte Probenverkürzung einer Klinoenstatit-Probe mit X-Radiographie erfasst.

Der LCEn-HCEn-Phasenübergang ist eine bedeutsame Reaktion für tiefe Bereiche kalter, da schnell subduzierter Platten, wo der Temperaturanstieg verzögert ist. Unsere vorläufigen Ergebnisse deuten auf einen Geschwindigkeits-Abfall von weniger als 0,5 % in einem kalten, pyrolitischen Mantel. Während des Phasenüberganges kann es zu einer Veränderung des rheologischen Verhaltens durch Deformations-Plastizität (e. g. Poirier, 1982; Schmidt et al., 2002) kommen. Daher sollte die reduzierte Scherfestigkeit beim CEn-Phasenübergang zu deutlich reduzierter Viskosität CEn-haltiger Gesteine führen und damit die Rheologie des lithosphärischen Mantels von abtauchenden Platten beeinflussen.

## Rückschau und Ausblick

Der Aufbau der GFZ-Hochdruck-Mineralphysik mit in Europa einzigartigen experimentellen Möglichkeiten ist ohne engste nationale und internationale Kooperation undenkbar. Die Helmholtz-Gemeinschaft garantiert engste Zusammenarbeit zwischen DESY und GFZ Potsdam sowie mit dem Partner-Institut GKSS in der HARWI-Halle. Auf internationaler Ebene hat COMPRES (*Consortium for Materials Properties Research in Earth Sciences*) die ausschlaggebende Bedeutung für unmittelbaren und unverzüglichen Informations-Austausch, wissenschaftliche Schwerpunkt-

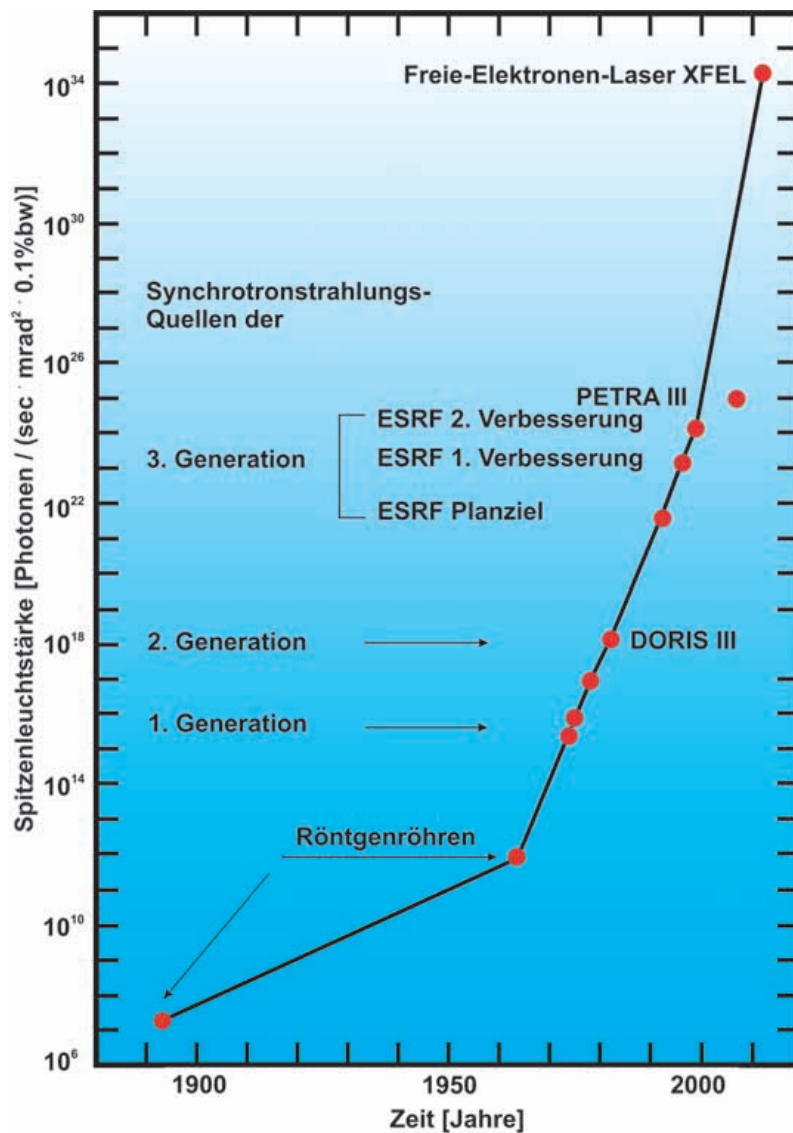


Abb. 30: Weltweite Entwicklung der Leuchtstärke von Röntgen-Strahlungs-Quellen im 20sten Jahrhundert. (geändert nach DESY Hamburg, 2006)

International brilliance increase of X-ray sources during the 20th century. (modified from DESY Hamburg, 2006)

Definition, Unterstützung neuer Technologien sowie effektiven Zugang zu den Strahlungs-Quellen. Die uneigennützigste und freimütigste Hilfe der Hochdruck-Mineralphysik-Teams von SUNY, APS und Spring-8 verhalf uns zu einem Schnellstart ohne Irr- und Umwege.

Die Hochdruck-Mineralphysik an intensiven Strahlungsquellen steht vor einer bedeutenden neuen Etappe ihrer Entwicklung. Es zeichnen sich völlig neue, weit leistungsfähigere Druckerzeugungs-Anlagen, Strahlungsquellen mit um Größenordnungen höherer Brillanz (Abb. 30) und damit in Zusammenhang stehende neuartige Messmethoden ab. Um nur einige zu nennen: es wird mehrstufige großvolumige Druckerzeugungs-Anlagen unter Nutzung binderfreien polykristallinen Diamants oder großer Einkristalle, abgeschieden aus der Gasphase sowie verstärkte Nutzung optimierter Komposit-Werkstoffe geben; die Konstruktion wird zunehmend rechnergestützt optimiert; Hochbrillanz-Synchrotrons

erlauben das mühelose Durchdringen von Probenkapseln und damit Experimente mit volatilen Phasen sowie insbesondere punktuell Messen der elastischen Wellengeschwindigkeiten mit Hilfe inelastischer Röntgen-Kernstreuung. Neuartige Druckerzeugungs-Anlagen und leistungsfähige Spallations-Quellen werden die Möglichkeiten der Hochdruck-Mineralphysik an Neutronen-Quellen qualitativ und quantitativ potenzieren und damit völlig neue Einblicke in die Verteilung von Wasser und anderen Volatilen sowie in die Textur-Entwicklung unter extremen Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen ermöglichen. Die synchrone Anwendung von ultrakurzen Laser-Impulsen und ultrakurzen hochintensiven Röntgen-Impulsen aus neuen Linearbeschleunigern wird die dynamische Hochdruck-Erzeugung revolutionieren und extreme Strahlendosen ohne Proben-Desintegration oder Degradation erlauben. Mit PETRA III entsteht am DESY z. Zt. das weltweit brillianteste Synchrotron, mit dem Freie-Elektronen-Röntgen-Laser XFEL die weltweit leistungsfähigste Impuls-Röntgen-Quelle auf der Basis eines supraleitenden Linearbeschleunigers. Die Zusammenarbeit im Rahmen der Helmholtz-Gemeinschaft erlaubt es uns, diese Entwicklungen für spannende zukunftsorientierte Geomaterial-Forschung zu nutzen.

### Literatur:

Angel, R.J., Chopelas, A. and Ross, N.L., (1992). Stability of high-density clinenstatite at upper-mantle pressures. *Nature*, **358**: 322-324.

Angel, R.J. and Hugh-Jones, D.A., (1994). Equations of state and thermodynamic properties of enstatite pyroxenes. *J. Geophys. Res.*, **99**, B 10: 19777-19783.

Barlog, P. (2005). Pressure calibration in multi-anvil apparatus. pers. comm.

Belsley, D.A., Kuh, E., Welsh, R.E., (1980). Regression diagnostics: Identifying influential data and sources of colinearity. John Wiley New York.

Birch, F. (1960). The velocity of compressional waves in rocks to 10 kilobars. Part 1. *J. Geophys. Res.*, **65**, 1083-1102.

Birch, F. (1961). The velocity of compressional waves in rocks to 10 kilobars. Part 2. *J. Geophys. Res.*, **66**, 2199-2224.

Birch, F., (1986). Equation of state and thermodynamic parameters of NaCl to 300 kbar in the high-temperature domain. *J. Geophys. Res.* **91**, 4949-4954.

Bozhilov, K.N., Green, H.W. and Dobrzhinetskaya, L., (1999). Clinenstatite in Alpe Arami peridotite: Additional evidence of very high pressure. *Science*, **284**, 128-132.

Cook, R.K., (1957). Variation of elastic constants and static strains with hydrostatic pressure: a method for calculation from ultrasonic measurements. *J. Acoust. Soc. Am.* **29**, 445-449.

- Decker, D.L., (1971). High-pressure equation of state for NaCl, KCl, and CsCl. *J. Appl. Phys.* **42**, 3239-3244.
- Getting, I.C., (2005). Johnson Noise Thermometry at High Pressure. COMPRES Annual Meeting 2005, Mohonk Mountain House, New Paltz, June 16-19, pers. comm.
- Holland T.J.B., Redfern S.A.T., (1997). Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics, *Min. Mag.* **61**, 65-77.
- Kellogg, L.H., Hager, B.H., Van der Hilst, R.D. (1999). Compositional stratification in the deep mantle, *Science* **283**, 1881-1884.
- Kern, H., (1982). P- and s-wave velocities in crustal and mantle rocks under the simultaneous action of high confining pressure and high temperature and the effect of the rock microstructure. In: Schreyer, W. (ed) *High Pressure Researches in Geoscience*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart, 15-45.
- Kung, J., Angel, R.J., Ross, N.L., (2001a). Elasticity of CaSnO<sub>3</sub> perovskite. *Phys. Chem. Minerals* **28**, 35-43.
- Kung, J., Weidner, D.J., Li, B., Liebermann, R.C., (2001b). Determination of the elastic properties at high pressure without pressure scale. *Eos Transactions, AGU* **82**, F1383.
- Kung, J., Li, B., Uchida, T., Wang, Y., Neuville, D., Liebermann, R.C., (2004). *In-Situ* measurements of sound velocities and densities across the orthopyroxene + high-pressure clinopyroxene transition in MgSiO<sub>3</sub> at high pressure. *Phys. Earth Planet. Int.* **147**, 27-44.
- Lathe, C., Koch-Müller, M., Wirth, R., van Westrenen, W., Mueller, H.J., Schilling, F.R., Lauterjung, J., (2005). The influence of OH in coesite on the kinetics of the coesite-quartz phase transition, *Am. Mineral.* **90**, 36-43.
- Li, B., Chen, G., Gwanmesia, G.D., Liebermann, R.C. (1998). Sound velocity measurements at mantle transition zone conditions of pressure and temperature using ultrasonic interferometry in a multi-anvil apparatus. In „Properties of Earth and planetary materials at high pressure and temperature“, *Geophys. Mon.* **101**, Manghani, M.H. & Yagi, T eds., AGU, Washington, 41-61.
- Li, B., Chen, K., Kung, J., Liebermann, R.C. and Weidner, D.J. (2002): Sound velocity measurement using transfer function method. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 11337-11342.
- Li, B., Kung, J., Uchida, T., Wang, Y. (2005). Pressure calibration to 20 GPa by simultaneous use of ultrasonic and X-ray use. *J. Appl. Phys.* **98**, 013521-1-5.
- Li, J., Hadidiacos, C., Fei, Y. (2002). Effect of pressure on the emf of W5%Re-W26%Re thermocouple: Implications for the 660-km seismic discontinuity. *Eos Trans., AGU*, **83**, S337.
- Liebermann, R.C., Prewitt, T.C., Weidner, D.J. (1985). Large-volume high-pressure mineral physics in Japan, *Eos Trans. AGU*, **66**, 138.
- Liebermann, R.C., Ringwood, A.E., Mayson, D.J., Major, A. (1975). Hot-pressing of polycrystalline aggregate at very high pressure for ultrasonic measurements. In „Proceedings of the 4th conference on High Pressure“, Osugi, J. ed., Physico-Chemical Society of Japan, Tokyo, pp. 495-502.
- Luth, R.W. (1993). Apparatus and techniques for experiments at mantle pressures. – In: *Experiments at High Pressure and Applications to the Earth's Mantle*, Luth, R.W. ed., Min. Ass. Canada, Short Course Handbook, **21**, 1-13.
- Mao, H.K and Hemley, R.J. (1998). New windows on the Earth's deep interior. – In: *Ultrahigh-Pressure Mineralogy, Physics and Chemistry of the Earth's Deep Interior*, Hemley, R.J., ed., Min. Soc. Am, Washington, DC, *Reviews in Mineralogy*, **37**, 1-32.
- McSkimin, H.J. (1950): Ultrasonic measurement techniques applicable to small solid specimens. *J. Acoust. Soc. Am.*, **22**, 413-418.
- Mueller, H.J. (1995). Modelling the lower crust by simulation of the *In-Situ* conditions: an example from the Saxonian Erzgebirge. *Phys. Earth Plan. Int.*, **92**, 3-15.
- Mueller, H.J., Raab, S. (1997). Elastic wave velocities of granite at experimental simulated partial melting conditions. *Phys. Chem. Earth (A)*, **22**, 93-96.
- Mueller, H.J., Massonne, H.-J. (2001). Experimental high pressure investigation of partial melting in natural rocks and their influence on  $V_p$  and  $V_s$ . *Phys. Chem. Earth (A)*, **26**, 325-332.
- Mueller, H.J., Schilling, F.R., Lauterjung, J. (2002a). *In-situ* investigation of physical properties of rocks and minerals at lower crustal and mantle conditions – methods, measurements, challenges. *Z. Geol. Wiss.*, **30**, 49-76.
- Mueller, H.J., Lauterjung, J., Schilling, F.R., Lathe, C., Nover, G. (2002b). Symmetric and asymmetric interferometric method for ultrasonic compressional and shear wave velocity measurements in piston-cylinder and multi-anvil high-pressure apparatus. *Eur. J. Mineral.* **14**, 581-589.
- Mueller, H.J., Lathe, C., Schilling, F.R., Lauterjung, J. (2002c). Standard-free pressure measurement by ultrasonic interferometry in a multi-anvil device. *Eos Trans. AGU*, **83**, 47, F609.
- Mueller, H.J., Lathe, C., Wunder, B., Schilling, F.R. (2002d). *In-Situ* study of the High-P (HCen) – low-P (LCen) clinoenstatite transition. HPMP5-6, Verbania.
- Mueller, H.J., Schilling, F.R., Lauterjung, J., Lathe, C. (2003). A standard free pressure calibration using simultaneous XRD and elastic property measurements in a multi-anvil device. *Eur. J. Mineral.* **15**, 865-873.
- Mueller, H.J., Schilling, F.R., Lathe, C. (2003). Simultaneous determination of elastic and structural properties under simulated mantle conditions using multi-anvil device MAX80. *Eos Trans. AGU*, **84**, 46, F1590.
- Mueller, H.J., Schilling, F.R., Lathe, C., Lauterjung, J. (2005a). Calibration based on a primary pressure scale in a multi-anvil device, In: Chen, J., Wang, Y., Duffy, T., Shen, G., Dobrzynetskaia, L. (eds.) *Advances in High Pressure Technology for Geophysical Application*, chapter 4, Elsevier B.V., pp. 427-449.
- Mueller, H.J., Lathe, C., Schilling, F.R. (2005b). Simultaneous determination of elastic and structural properties under simulated mantle conditions using multi-anvil device MAX80, In: Chen, J., Wang, Y., Duffy, T., Shen, G., Dobrzynetskaia, L. (eds.) *Advances in High Pressure Technology for Geophysical Application*, chapter 21, Elsevier B.V., pp. 427-449.
- Mueller, H.J., Schilling, F.R., Lathe, C. (2005c). MAX200x – a new double-stage multi-anvil high-pressure apparatus at a HASYLAB beamline. COMPRES Annual Meeting 2005, Mohonk Mountain House, New Paltz, June 16-19.
- Mueller, H.J., Schilling, F.R., Lathe, C. (2005d). Multi-anvil techniques in conjunction with synchrotron radiation – MAX80 and MAX200x. *Eos Trans. AGU*, **86**, 46, F1590.
- Mueller, H.J., Schilling, F.R., Lathe, C. (2006). Multi-Anvil techniques in conjunction with synchrotron radiation – MAX80 and MAX200x, in review.
- Pacalo, R.E.G. and Gasparik, T., (1990). Reversals of the orthoenstatite-clinoenstatite transition at high pressures and high temperatures. *J. Geophys. Res.*, **95**, B10: 15853-15858.
- Poirier, J.P., (1982). On transformation plasticity. *J. Geophys. Res.* **87**, 6791-6797.
- Ramelow, J., (2005). The influence of intergranular, supercritical water on the elastic properties of rocks. Diss. FU Berlin.
- Revenaugh, J. and Jordan, T.H., (1991). Mantle layering from ScS reverberations 3. The upper mantle. *J. Geophys. Res.*, **96**. 19781-19810.
- Ringwood, A.E., (1975). Composition and petrology of the Earth's mantle. McGraw-Hill, New York, 74-122.
- Schilling, F.R. (1999). A transient technique to measure thermal diffusivity at elevated temperatures, *Eur. J. Mineral.* **11**, 1115-1124.
- Schmidt, C., Bruhn, D. and Wirth, R., (2002). Experimental evidence of transformation plasticity in silicates: minimum of creep strength in quartz. *Earth Planet. Sci. Lett.* **6468**, 1-8.
- Schreiber, E., Anderson, O.L., Soga, N. (1973). *Elastic Constants and their Measurement*. McGraw-Hill Book Company, New York, p. 196.
- Sherman, W.F. and Stadtmuller, A.A. (1987). *Experimental Techniques in High-Pressure Research*. – John Wiley & sons Limited, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 471 pp.
- Shinmei, T., Tomioka, N., Fujino, K., Kuroda, K. and Irifune, T., (1999). *In-Situ* X-ray diffraction study of enstatite up to 12 GPa and 1473 K and equations of state. *Am. Min.*, **84**, 1588-1994.
- Turner, F.J., Heard, M. and Griggs, D.T., (1960). Experimental deformation of enstatite and st accompanying inversion to clinoenstatite. *Abstr. Proc. 21 Int. Geol. Congr.*, **18**, 399-408.
- Ulmer, P. and Stalder, R., (2001). The Mg(Fe)SiO<sub>3</sub> orthoenstatite-clinoenstatite transitions at high pressures and temperatures determined by Raman-spectroscopy on quenched samples. *Am. Min.*, **86**: 1267-1274.
- Utsumi, W., Toyama, N., Endo, S., Fujita, F.E., Shimomura, O. (1986). X-ray diffraction under ultrahigh pressure generated with sintered diamond anvils. *J. Appl. Phys.*, **60**, 2201-2204.
- Wang, Y. & Utsumi, W. (2005). 6/2: A possible marriage between multi-anvil and DAC. (oral paper), COMPRES Annual Meeting 2005, Mohonk Mountain House, New Paltz, June 16-19, pers. comm.

Woodland, A.B., Angel, R.J. (1997). Reversal of the orthoferrosilite – High-P clinoferrosilite transition, a phase diagram for FeSiO<sub>3</sub> and implications for the mineralogy of the Earth's upper mantle. *Eur. J. Mineral.*, **9**, 245-254.

Yagi, T. (1988): MAX80. Large-volume high-pressure apparatus combined with synchrotron radiation. *Eos Trans. AGU*, **69**, 12, 18-27.

Yagi, T., Akaogi, M., Shimomura, O., Suzuki, T., Akimoto, S. (1987a). *In-Situ* observation of the olivine-spinel transformation in Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> using synchrotron radiation. *J. Geophys. Res.*, **92**, 6207.

Yagi, T., Akaogi, M., Shimomura, O., Tamai, H., Akimoto, S. (1987b). High pressure and high temperature equations of state of majorite. In: High-Pressure Research in Mineral Physics, *Geophys. Monogr. Ser.*, **39**, or *Min. Phys. Ser.*, **2**, Manghni, M. H. & Syono, Y. eds., AGU Washington, D.C., 141-147.

Zinn, P., Hinze, E., Lauterjung, J., Wirth, R. (1997). Kinetic and microstructural studies of the quartz-coesite phase transition. *Phys. Chem. Earth*, **22**, 105-111.

